

理工学研究科

2014 年 3 月

関西学院大学審査博士学位論文

2-ヒドロキシベンジルアミン由来三座シッフ塩基配位子
の第一遷移系列金属錯体の合成と性質

御厨研究室

角田 剛久

(化学専攻)

目次

1.	要旨	P.5
2.	序論	P.7
3.	研究手法：実験および計算手法	
3-1.	元素分析	P.13
3-2.	赤外吸収スペクトル	
3-3.	紫外可視近赤外吸収スペクトル及び拡散反射スペクトル	
3-4.	単結晶 X 線結晶構造解析	
3-5.	電導度測定	
3-6.	電気化学測定	
3-7.	磁化率の測定および解析	
3-8.	金属錯体の電子状態計算手法	
4.	実験	P.23
4-1.	配位子合成	P.24
4-1-1.	2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン及び2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成	
4-1-2.	<i>N</i> -サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成	
4-2.	錯体合成	P.24
4-2-1.	二核銅錯体合成	
4-2-2.	三核コバルト錯体合成	
5.	結果と考察	P.31
5-1.	配位子	
5-2.	二核銅錯体	
5-3.	二核鉄錯体	
5-4.	三核コバルト錯体	
6.	結論	P.41
	謝辞	P.45
	参考文献	P.47
	図表	P.51

1章 要旨

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンまたは 2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミンをサリチルアルデヒド及びその置換誘導体と反応させてフェノール酸素、イミン窒素、フェノール酸素を供与原子とする 6 種類の三座シッフ塩基配位子を合成した。クロロ置換シッフ塩基配位子の X 線結晶構造解析を行い、シッフ塩基配位子が非平面型構造をとっていること、イミン窒素側フェノール酸素のプロトンが脱プロトン化しイミン窒素近くにあることを明らかにした。これらの配位子を銅塩およびコバルト塩と反応させて新規銅錯体を 8 種類、新規コバルト錯体を 6 種類合成した。銅錯体は、いずれの錯体も三座シッフ塩基配位子のフェノール酸素が 2 個の銅を架橋した二核銅(II)錯体であり、それぞれの銅イオンに軸方向から溶媒のジメチルスルフォキシドが配位した正方錘型 5 配位の配位環境であることが分かった。錯体の元素分析値、赤外吸収スペクトルおよび電子スペクトルのデータは、この二核構造を支持した。磁化率の温度依存性 (4.5—300 K) は、2 個の銅(II)イオン間に反強磁性的相互作用が働いていることを示した。結晶構造と磁氣的性質との相関性について検討を行い、密度汎関数法による検討も加えた。錯体のテトラヒドロフラン中でのサイクリックボルタンメトリーは、銅(II)から銅(I)への還元波を示した。コバルト錯体は、X 線結晶構造解析の結果よりいずれも三座シッフ塩基配位子、2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンもしくは 2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン及び酢酸イオンによって 3 個のコバルトイオンが架橋された混合配位子の混合原子価三核コバルト錯体であることが分かった。三核のコバルトが直線上に並んで、両端のコバルトは、低スピン型コバルト(III) d^6 で、中央のコバルトが高スピン型コバルト(II) d^7 であることが示唆された。元素分析値、赤外吸収スペクトル、電子スペクトルのデータは、この三核構造を支持した。磁化率の温度依存性 (4.5—300 K) は、コバルト(II)イオンのスピン-軌道相互作用によるものと考えられる磁気モーメントの変化を示した。これらの結果を検討するため、密度汎関数法による分子軌道計算を行い構造と磁氣的性質の相関を検討する試みを行なった。

2章 序論

金属錯体は、構造の多様性から興味がもたれ多くの研究がなされてきたが、これらの研究の大部分が基礎的研究であり、金属錯体が応用面で使われることは非常に少なく、工業的に魅力ある生産物が金属錯体である例はほとんど見られなかった。しかしながら近年では、界面の制御技術や表面処理技術あるいは MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の技術などナノレベルの技術革新が急速に進む中、エレクトロニクス分野の生産物の形態が大きく変化しつつある。このような状況に伴いエレクトロニクス材料は、無機材料だけでなく、有機材料も積極的に検討されている。その中で金属錯体は、幾つかの魅力ある機能が見出され、有機 EL や色素増感型太陽電池など、機能材料としての金属錯体が期待されている。有機 EL では 1988 年に Tang¹⁾らが発光材料としてアルミニウムのキノリノール錯体を用いた金属錯体素子を発表して以来金属錯体の機能材料研究が盛んに行なわれている。1991 年には、プリンストン大学と南カリフォルニア大学²⁾が発光材料として *fac*-Ir(ppy)₃(ppy=*p*-phenylpyridine)を開発し外部量子収率 8%を記録し、蛍光材料の限界とされていた 5%を超えたとの発表がなされ、これを契機に金属錯体の燐光材料としての検討が盛んになった。現在、燐光材料を含む有機 EL については携帯電話やスマートフォンのパネルとして実際に市場が立ち上がり始めた。色素増感型太陽電池に関しては 1991 年にグレッツェル³⁾により、カルボン酸基をもったルテニウム錯体を用い、チタニアに固定することで 10%に迫る光電変換効率が発表された。その後太陽電池の機能向上をめざし、太陽の光をより長波長域まで吸収できる金属錯体の合成が盛んに行なわれている。例えば、用いられている配位子をジピリジル⁴⁾から、共役系が伸びたターピリジルを持つものに変えて金属錯体⁵⁾を合成することにより、800 nm 程度の吸収端が 900 nm まで伸び、変換効率も 12%に届く太陽電池が発表されている。さらに配位子の置換基にチオフェンなどの導入により電子的な相互作用を利用したり、耐久性の向上にカルボン酸の一部に長鎖アルキル⁶⁾を導入して、金属錯体の疎水性を増すことで水による太陽電池の劣化を抑制するなど工夫を行うことにより、実用に耐えうるとされるデータが出始めている。

この様に有機 EL や色素増感型太陽電池などの有機デバイスには、主要構成材料として金属錯体を使用されているが、これは、金属イオンが配位する配位子を設計す

ることにより金属の酸化状態とスピン状態を柔軟に変えることができ、金属イオン周りの立体構造を制御できることが大きい。即ち、金属錯体の構造次元性を原子・分子レベル(ナノレベル)で制御し、同時にその電子状態やスピン状態を調整してやれば、分子性の有機ELや色素増感太陽電池に必要な機能が得られるからである。ナノ・メソ制御可能な高設計性を持ち合わせた金属錯体は、有機ELや色素増感型太陽電池にとどまらず新たな分子システムを創造することができる。ここまで述べてきたように分子システムの機能制御は、その素子として用いる金属錯体の機能に負うところが大きい。つまり、求める機能をいかに発現させるかは金属錯体の分子設計に依存するところが大きい。現在この分子設計に関して計算機化学はハード面、ソフト面共に飛躍的に進歩しており、計算コスト、精度ともに機能の予測に関して実用に堪えうる強力なツールとなっており、これら有機機能材料の発展の一翼を担っている。しかしながらこのような計算ツールの利用にはその妥当性を検証するために精度の高い実験データが必要である。実験データとの比較検証の中からより高い精度のパラメータを開発して行く分子設計の手法の確立が必要である。

実証データに関しては金属錯体の合成例は非常に多く、計算例も増えてきているが、金属錯体は配位子により金属周辺の幾何学的配置が変化し、電子状態も大きく変化する。そのため、電子状態に与える置換基の効果などの検討には一連の同じ構造の錯体群を合成し、その構造と物性を明らかにし、その上で計算結果との比較検証により物性と構造との相関を系統的に検証していく必要がある。

第一遷移系列元素は、部分的に満たされたd殻を有し、複数の原子価を持つことが知られている。そのため、多くの配位子と多種多様な金属錯体を形成する。得られた錯体は、その部分的に満たされたd電子により、様々なd-d遷移を起こし、金属イオンの酸化状態と幾何学的配置により多様な可視部の吸収を示し、金属錯体に特有の色彩を帯びる。さらに、複数の金属イオンを有する金属錯体ではそれぞれの金属イオンが有するスピン間で発現する磁氣的相互作用により、多様な磁性が生じる。シッフ塩基配位子は、アミンとアルデヒドの組み合わせからなり、多種多様な配位子の合成が可能である。また、アミンやアルデヒド分子に様々な置換基を導入でき、置換基の効果の検討には適している。これら第一遷移金属とシッフ塩基の組み合わせにより、多くの機能性を引き出すことが期待され、第一遷移金属とシッフ塩基を組み合わせた金属錯

体の基礎研究が機能材料開発のための分子設計の一助になることが期待される。そこで、本研究では、第一遷移金属イオンとシッフ塩基配位子を取り上げ、一連の金属錯体を合成し、その分子構造、結晶構造を明らかにし、物性との比較を行い、その機能に影響を与える構造的要因を検討していくことにした。

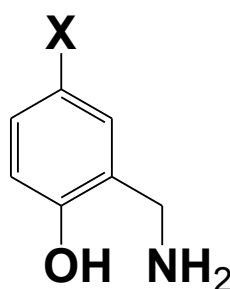
本研究で用いたシッフ塩基配位子は、Fig. 2-1に示すヒドロキシベンジルアミン類とサリチルアルデヒド類を反応させて得られるFig. 2-2のようなフェノール酸素、イミン窒素、フェノール酸素を持つ*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンゼン類であり、三座のキレート配位子である。この配位子は、ベンゼン環に置換基を導入できるので、置換基の立体効果や電子効果を用いて錯体の構造を色々に変更しやすいと期待できる。この配位子を用いた金属錯体の研究例は意外と少なく、数種の錯体が第一系列元素について合成されているくらいである。中心金属にバナジウムを用いた場合、合成条件により、バナジウム4価の単核バナジル錯体とバナジウム5価の二核バナジル錯体が得られている⁷⁾(Fig. 2-3)。この二核バナジル錯体は電気化学的に活性であり、サイクリックボルタメトリーの測定から中心金属に配位しているバナジルの酸素をリリースしていく過程でV(V)/V(V)、V(V)/V(VI)、V(V)/V(III)を可逆的に変化することが検証された⁸⁾。金属イオンにマンガンを用いた場合、マンガンイオン1個に対し配位子が2個配位した錯体を得られた⁹⁾(Fig. 2-4)。このマンガン錯体は特に酸化の操作なしでも中心のマンガン4価という高原子価で安定させることができた。マンガン錯体においてシッフ塩基配位子の置換基を種々変化させて合成したところ、いずれの錯体もマンガン4価の単核錯体を得られた。錯体の酸化還元電位の測定を行ったところ、置換基の電子供与性が高くなると中心金属の酸化還元電位が高酸化状態を安定する傾向がみられた。この酸化還元電位の値は、ハメット則に則ったハメットパラメーターと直線的な相関関係が得られている¹⁰⁾。

中心金属に鉄を用いた場合、シッフ塩基配位子のフェノール酸素に架橋された2個の鉄3価イオンからなる二核鉄錯体を得られた。架橋しているフェノール酸素と2個の鉄イオンの間の架橋角は、ほぼ91°と非常に90°に近い架橋角を持った特徴的な二核構造を持っており、そのため2個の鉄イオンの間に強磁性的相互作用が働いていると考えられる^{11,12)}。中心金属が銅の場合、鉄錯体と同様に2個の銅イオンがフェノール酸素で架橋された二核銅錯体を得られた。この2個の銅イオン間には強い反強磁性的

相互作用が働いていることが見出されたものの、それは液体窒素～室温での限られた温度範囲での磁化率の温度依存性データから導かれたものであり、この本質を見極めるためには液体ヘリウム温度のような極低温からのより広範囲の温度依存性の磁気データが必要である^{12,13)}。また、銅錯体は2種類しか合成されていなかったのもので、この系の錯体の種類を増やすことによって、色々なタイプの銅錯体が合成されることが期待される。そこで、本研究では銅錯体の合成研究にとりかかった。

以上挙げた以外の第一遷移系列元素、クロム、コバルト、ニッケルについては、*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンゼン類の三座シッフ塩基配位子での金属錯体の合成例が報告されていないので、その合成を試みた。その結果、コバルト錯体ではマンガン(IV)錯体に似た正八面体構造のコバルト(III)単核錯体を得られた(Fig. 2-5)¹⁴⁾。合成条件を変えるとシッフ塩基配位子及び2-ヒドロキシベンジルアミン由来の配位子を含む混合配位子の金属錯体が単離できた。また、ニッケル錯体では、三核錯体を得られることを確認できた(Fig.2-6)¹⁴⁾。

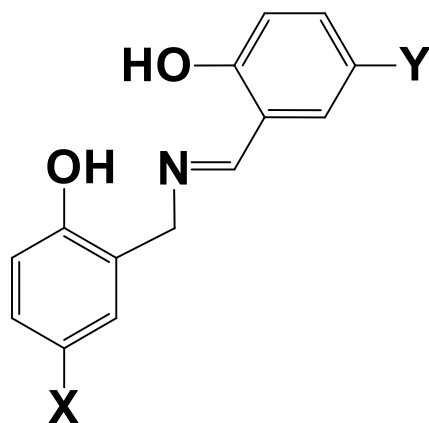
本研究では、置換基構造を変更しやすく、マンガン4価の安定化や二核鉄錯体では強磁性的相互作用を示す錯体を生成するなど特徴的な磁氣的な状態を作り出すことができるFig. 2-2の*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンゼン類のシッフ塩基配位子を用い、配位子の置換基を系統的に変えることができた銅錯体と三核コバルト錯体に焦点を当て、構造と電子状態、磁氣的性質との関係についての基礎的な検討を行い、これらの性質に与える要因に関する検証を行った。



X = Br : 2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン (Hbba)

Cl : 2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン (Hcba)

Fig. 2-1 ベンジルアミン誘導体



- X=Br, Y=H : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン (H₂sbba)
- X=Br, Y=CH₃ : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシ-5-メチル-5-ブロモベンジルアミン (H₂msbba)
- X=Br, Y=NO₂ : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシ-5-ニトロ-5-ブロモベンジルアミン (H₂nsbba)
- X=Cl, Y=H : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン (H₂scba)
- X=Cl, Y=CH₃ : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシ-5-メチル-5-クロロベンジルアミン (H₂mscba)
- X=H : *N*-サリチデン-2-ヒドロキシベンジルアミン (H₂sba)

Fig. 2-2 シッフ塩基配位子

3 章 測定と解析

3-1. 元素分析

炭素、水素、窒素の元素分析には、Thermo Finnigan 社製 FLASH 1112 series CHNO-S 元素分析装置を使用した。標準試料には、アセトアニリドを錫箔に封入し測定を 3 回行い、その平均値を用い、基準とした。

3-2. 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの測定には、日本分光社製の MFT-2000 顕微フーリエ変換赤外分光光度計を使用した。臭化カリウム錠剤法で測定を行なった。

3-3. 紫外可視近赤外吸収スペクトル及び拡散反射スペクトル

紫外可視近赤外吸収スペクトル及び固体拡散反射スペクトルの測定には、島津製作所製島津自記分光光度計 UV-3100 を用いて測定した。溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトルは、石英ガラス製の 10 mmセルを使用した。拡散反射スペクトルは、積分球付属装置を用い、参照試料として硫酸バリウムを使用した。

3-4. 単結晶 X 線結晶構造解析

X 線結晶回折の測定には、Bruker 社製 APEX CCD 単結晶自動 X 線回折装置を用いた。X 線の光源にはグラファイトで単色化した Mo-K α 線 ($\lambda=0.71073$ Å、50 kV、40 mA) を用いて測定を行なった。構造解析はプログラム SHELXTL¹⁶⁾を用いた。構造は直接法により、重原子を始めとする主な非水素原子の初期位相を決め、最小二乗法と差フーリエ合成の繰り返しにより、残りの非水素原子の位置を決定し、その後各原子の温度因子の異方化を行った。この様にして得られた構造に対して完全マトリックス最小二乗法により精密化を行なった。水素原子は一部差フーリエ合成により位置を決定したが、基本的には計算により理想位置に配置した。手法は水素と炭素間、水素と窒素間、水素と酸素間の距離が理想的な距離となる位置に配置した。温度因子については水素原子が結合している非水素原子の 1.2 倍もしくは 1.5 倍の温度因子として固定し構造の精密化を

行なった。

3-5. 電導度測定

溶液の伝導度測定は、東亜電波工業社製の電気伝導度測定装置、導電率 CM-5S を用いて行った。

3-6. 電気化学測定

溶液のサイクリックボルタンメトリーの測定は、島根大学大学院総合理工研究科の半田真研究室に設置されている BAS ALS 社製のモデル 1200B を用いて測定を行った。測定は、3 電極法で、比較電極にグラッシーカーボン、対極に白金ワイヤー、参照極に非水系の Ag/Ag^+ を用いた。フェロセンを内部標準として使用した。

3-7. 磁化率の測定および解析

磁化率の測定は、カンタムデザイン社製の MPMS-7S SQUID 磁気特性測定装置を使用した。測定は、磁場 0.5 テスラーで 4.5～300 K の測定温度範囲で行なった。測定データは、全て Pascal の反磁性補正定数¹⁶⁾を使用して反磁性補正を行なった。

解析には、以下のような誘導で導かれた Van Vleck の式を用いて行なった。¹⁷⁾

磁場中に置いた時の分子の電子状態について考えると、磁場中の電子状態 i のエネルギー E_i は一般に磁場 B の級数で次のように表される。

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}B + E_i^{(2)}B^2 + \dots \quad (1-1)$$

$E_i^{(0)}$ は磁場がゼロの時のエネルギーであり、 $E_i^{(0)}B$ と $E_i^{(0)}B^2$ は、それぞれ一次および二次の Zeeman エネルギーで、 $E_i^{(1)}$ と $E_i^{(2)}$ は、それぞれ一次および二次の Zeeman 係数である。ここで、電子状態 i のスピン量子数 S_i とすると磁場ゼロのときは $(2S_i+1)$ 重に縮重している。

1 つの分子の平均磁気モーメント $\langle \mu \rangle$ は、

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum_i (\text{準位}_i \text{の分子数}) \cdot (\text{準位}_i \text{の磁気モーメント})}{\sum_i (\text{標準}_i \text{の分子数})} \quad (1-2)$$

と表される。順位 i に存在する確率 n_i は、Boltzmann 分布により、

$$n_i = n_0 \cdot \exp(-E_i / kT) \quad (1-3)$$

と表されが、基底状態のエネルギーを 0、分布数を n_0 である。式(1-3)に式(1-1)を代入すると

$$n_i = n_0 \cdot \exp\{-E_i^{(0)} - E_i^{(1)}B - E_i^{(2)}B^2 + \dots / kT\}$$

$$n_i = n_0 \cdot \exp(-E_i / kT) \cdot \exp\{-E_i^{(1)}B - E_i^{(2)}B^2 + \dots / kT\} \quad (1-4)$$

ここで Zeeman エネルギーは、 kT に比べて非常に小さいので、2 番目の指数関数を以下の(1-5)式を用いて近似し、二次以降の項を無視すると式(1-6)が得られる。

$$\exp(x) = (1 + x) \quad x \ll 1 \text{ の場合} \quad (1-5)$$

$$n_i \cong n_0 \cdot \exp(-E_i / kT) \cdot \exp\{1 - E_i^{(1)}B / kT\} \quad (1-6)$$

磁場 B 中の磁気モーメント μ のポテンシャルエネルギーは、式(1-7)なので、これを磁場 B で微分すると磁気モーメントの磁場方向成分の大きさと磁場中の分子のエネルギーとの関係式(1-8)が得られる。

$$E = -\mu B \quad (1-7)$$

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial B} \quad (1-8)$$

式(1-1)を B で微分すると準位 i の磁気モーメントは、式(1-9)で表される。

$$\mu = -\frac{\partial E_i}{\partial B} = -E_i^{(1)} - E_i^{(2)}B - \dots \quad (1-9)$$

式(1-2)に式(1-6)と(1-9)を代入すると、平均磁気モーメント $\langle \mu \rangle$ は、式(1-10)になる。

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum_i (-E_i^{(1)} - 2E_i^{(2)}B) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT) \cdot \exp\{1 - E_i^{(1)}B / kT\}}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)} / kT) \cdot \{1 - E_i^{(1)}B / kT\}}$$

$$= \frac{\sum_i (-E_i^{(1)}E_i^{(1)2}B / kT - 2E_i^{(2)}B + 2E_i^{(1)}E_i^{(2)}B^2 / kT) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i (1 - E_i^{(1)}B / kT) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)} \quad (1-10)$$

ここで $E_i^{(l)}$ はスピン量子数 S_i の状態は、磁場中で Zeeman の分裂により縮重が解

けて $-g\mu_B S_i B$ から $g\mu_B S_i B$ まで対称的に分裂する。それぞれの準位に対応する一次の Zeeman 係数 $E_i^{(1)}$ は、式(1-11)のように磁気量子数 M_s に依存する。

$$E_{i,M_s}^{(1)} = g\mu_B M_s \quad M_s = -S_i, \dots, 0, \dots, S_i \quad (1-11)$$

Zeeman 分裂の大きさは、熱エネルギー (kT) に比べて小さいので各順位の占有数は同じであると考えて問題ない。したがって、平均的な磁気モーメントの計算における $E_i^{(1)}$ は、それぞれの係数を合わせたものとなり、以下のように 0 となる。

$$E_{i,M_s}^{(1)} = \sum_{M_s=-S_i}^{S_i} g\mu_B M_s = 0 \quad (1-12)$$

式(1-12)を用いると式(1-10)は単純になり、

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \frac{\sum_i \left(-E_i^{(1)} E_i^{(1)2} B / kT - 2E_i^{(2)} B + 2E_i^{(1)} E_i^{(2)} B^2 / kT \right) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i (1 - E_i^{(1)} B / kT) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)} \\ &= \frac{\sum_i \left(E_i^{(1)2} B / kT - 2E_i^{(2)} B \right) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)} / kT)} \quad (1-13) \end{aligned}$$

となる。ここで、 B の二次の項である $E_i^{(1)} E_i^{(2)}$ を無視した。式(1-13)を変形すると、

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &\cong \frac{\sum_i \left(E_i^{(1)2} B / kT \right) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)} / kT)} - \frac{\sum_i \left(2E_i^{(2)} B \right) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)} / kT)} \\ &\cong \frac{\sum_i \left(E_i^{(1)2} B / kT \right) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)} / kT)} + T.I.P. \quad (1-14) \end{aligned}$$

となる。ここで $T.I.P.$ (temperature-independent paramagnetism) 項は、小さく温度に依存しない項として定数扱いする。

式(1-14)の $E_i^{(1)2}$ は、式(1-11)の二乗和である。

$$\begin{aligned} E_i^{(1)2} &= g^2 \mu_B^2 \sum_{M_s=-S_i}^{S_i} M_s^2 = \left[(-S_i)^2 + (-S_i + 1)^2 + \dots + (S_i)^2 \right] \\ &= \frac{S_i(S_i + 1)(2S_i + 1)}{3} \quad (1-15) \end{aligned}$$

式(1-15)を式(1-14)に代入し、分母の指数関数にスピン多重度 $(2S_i + 1)$ を掛けると、

$$\langle \mu \rangle \cong \frac{g^2 \mu_B B}{3kT} \frac{\sum_i S_i(S_i + 1)(2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i (2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)} + T.I.P. \quad (1-16)$$

を得る。また分子の磁気モーメント μ を磁場の大きさ $H (=B/\mu_0)$ で割れば、一分子の磁化率 χ となり、ここに Avogadro 数 N_A を掛ければ、モル磁化率 χ_A を式 (1-17) Van Vleck の式が得られる。

$$\chi_A = \frac{\mu \cdot N_A}{H} \cdot \frac{N_A g^2 \mu_B \mu_0}{3kT} \frac{\sum_i S_i(S_i + 1)(2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i (2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)} + T.I.P. \quad (1-17)$$

多核金属錯体の磁性

磁気モーメント間の相互作用は、Heisenberg により提唱された量子力学に基く交換相互作用に起因する。2 つの隣接する原子間の 1 電子の交換相互作用を考えると、2 つのスピンの平行 (F:ferro) と反平行 (AF:anti-ferro) に並んだ状態が存在し、それぞれのエネルギーは次式で表される。¹⁸⁾

$$E_F = \frac{Q - J}{1 - C} \quad E_{AF} = \frac{Q + J}{1 + C} \quad (1-18)$$

Q は、クーロン積分 (2 つの電子と原子核が持つ静電エネルギー)、 J は交換積分 (電子が入れ替わった状態の静電エネルギー)、 C は重なり積分 (波動関数の重なり程度) である。 $C \ll 1$ であるので 2 つの状態間のエネルギー差は、

$$E_F - E_{AF} = -2J \quad (1-19)$$

となり、 $J > 0$ の場合は 2 つのスピンの平行である状態が安定 (強磁性的相互作用) で $J < 0$ の場合は反平行が安定 (反強磁性的相互作用) となる。この交換積分は、スピンハミルトニアン

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (1-20)$$

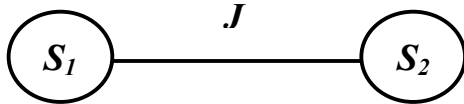
の形で表される。

重なり積分 C が大きいほど、静電反発によりスピンは反平行に並びやすくなる。すなわち反強磁性的相互作用は、原子間の距離に依存する。逆に軌道の直交化などで重なり積分が 0 となる場合は、強磁性的相互作用が働く。金属錯体における相互作用は、多くの場合、架橋原子を介して起こり、超交換相互作用

と呼ばれる。これは、金属イオンの d 軌道と架橋原子の p 軌道との混合とそれに伴う電子の非局在化に因る。

2 核金属錯体の磁化率の式

以下の図のような二つの等価な常磁性イオンの相互作用を考える。¹⁹⁾



このときスピン交換のスピンハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (1-20)$$

で与えられる。ここで \hat{S}_1, \hat{S}_2 は、隣接する金属イオンのスピン角運動量演算子であり、 J は交換積分 J_{12} である。 $S_1=S_2$ のとき、スピン・スピン相互作用により、 $S_T = 2S, 2S-1, \dots, 0$ または $1/2$ の準位が生じる。 S_T の準位のエネルギーを計算するには

$$S_T^2 = (S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2 \quad (1-21)$$

を定義し、式(1-20)から

$$\hat{H} = -J(S_T^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (1-22)$$

が得られる。第二項と第三項は定義であるので、各 S_T 状態のエネルギー差のみを考慮する場合には式(1-22)は、

$$\hat{H} = -JS_T^2 \quad (1-23)$$

S_T 準位のエネルギーは、

$$E(S_T) = -JS_T(S_T + 1) \quad (1-24)$$

で与えられる。

Van Vleck の式(1-17)を用いると多核錯体の磁化率の式を導くことができる。

$S_1=S_2=1/2$ の場合には、

$S_T=0$ のとき $E(S_T)=0$ 、 $S_T=1$ のとき $E(S_T)=2J$ 、

である。したがって最低のエネルギー状態（ここでは $S_T=1$ ）とのエネルギー差とスピン量子数 ($S=1$ のとき $E^{(0)}=0$ 、 $S=0$ のとき $E^{(0)}=2J$) を式(1-17)に代入すると

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3kT} \frac{\sum_i S_i (S_i + 1) (2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)}{\sum_i (2S_i + 1) \cdot \exp(-E_i^{(0)} / kT)} + T.I.P$$

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3kT} \frac{0 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \exp(-2J / kT) + 1 \cdot 2 \cdot 3 \exp(0 / kT)}{1 \cdot \exp(-2J / kT) + 3 \cdot \exp(0 / kT)} + T.I.P$$

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3kT} \frac{6}{\exp(-2J / kT) + 3} + T.I.P$$

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{3kT} \frac{2}{x^2 + 3} + T.I.P \quad (1-25)$$

ここで $x = \exp(-J/kT)$ である。

$S_1 = S_2 = 1/2$ のとき、(1-25)式は

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{kT} \frac{1}{3 + x^2} + T.I.P \quad (1-26)$$

$S_1 = S_2 = 5/2$ のとき、(1-25)式は、

$$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \mu_0}{kT} \frac{55 + 30x^{10} + 14x^{18} + 5x^{24} + x^{28}}{11 + 9x^{10} + 7x^{18} + 5x^{24} + 3x^{28} + x^{30}} + T.I.P \quad (1-27)$$

二核銅錯体の磁氣的相互作用の解析には(1-26)式を二核鉄錯体の解析には(1-27)を用いて行なった。

3-8. 金属錯体の電子状態計算手法

本研究には、Hohenberg と Kohn が構築した第一原理量子計算化学手法である密度汎関数法(DFT、Density Functional Theory)を用いた²⁰⁾。この手法を用い X 線結晶構造解析で得られた構造を基に計算を行い波動関数の安定性の検証を行った上で、エネルギー、電子状態の解析を行なった。本研究では、プログラムの関係でブローケン・シンメトリーの検討は行えなかったが、高スピン状態と低スピン状態の安定性を検討し、そのエネルギー差により相互作用パラメータ $2J$ の

検討を行った。金属錯体の計算にはパッケージプログラム Gaussian 03²¹⁾を用い、分子軌道の図には ChemDraw²²⁾を用いた。

電子状態計算条件の検討

多核金属錯体の磁氣的相互作用の計算科学を用いたこれまでの検討から汎関数により計算結果が異なることが分かってきた。そこで、まずは今回用いた金属錯体について実験を支持する結果が得られる計算条件の検討を行ない、それぞれの錯体の磁氣的相互作用の計算結果を用いた考察の妥当性の検証を行った。基底関数に関しては中心金属のイオン性や、電子の相互作用を検討する必要性から diffuse 関数まで含めたより高い精度が得られるものを選択した。金属イオンには 6-311+G(d,p)、その他の原子には 6-31+G(d)を用いた。汎関数には、DFT とハートリーフォックのパラメータを一定の割合で加え合わせたハイブリッド関数である B3LYP²³⁾、B2LYP、HandHLYP、長距離補正を考慮に入れた LC-BLYP²⁴⁾と金属錯体のエネルギーの再現が良いといわれている純粋 DFT の PBE²⁵⁾を用いて二核銅錯体について検証を行った。Table 3-1 に計算結果を示す。今回の検討では、実験値の再現が良いとされる B3LYP をはじめとするハイブリッド関数を用いた系が三重項を安定させる結果となった。今回の検討は、金属イオンが近接するため、それぞれの金属イオンの生成する静電場の影響を相互に受けやすい環境にあると考えられ、電子相関の効果を考慮に入れた計算が必要と思われる。今回の計算検討で実験値を再現できなかった理由は、ハートリーフォックでは電子相関の取り扱いが出来ないため、以下の(1-28)～(1-31)に示すようにハートリーフォックの項を含むハイブリッド関数では、このパラメータの寄与が大きいためだと考えられる。また純粋 DFT の PBE がこれまでも金属錯体での再現性が良いとされているのは、DFT での電子相関を取り込んだパラメータセットが用いられるためではないかと思われる。詳細は今後計算例を増やし検証していく必要があると考えている。

この検証結果から本研究での計算条件として DFT を用い、汎関数に電子交換、相関ともに PBE を用い検討することにした。

使用した関数について以下に示す。

Hybrid Functionals

B3LYP

$$0.2 * E_X^{\text{HF}} + 0.8 * E_X^{\text{Slater}} + 0.72 * \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + 0.81 * \Delta C * E_C^{\text{LYP}} \quad (1-28)$$

B2LYP

$$0.5 * E_X^{\text{HF}} + 0.5 * E_X^{\text{Slater}} + 0.5 * \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + \Delta C * E_C^{\text{LYP}} \quad (1-29)$$

BHandHLYP

$$0.5 * E_X^{\text{HF}} + 0.5 * E_X^{\text{LSDA}} + 0.5 * \Delta E_X^{\text{Becke88}} + E_C^{\text{LYP}} \quad (1-30)$$

Long range corrected functionals.

LC-B3LYP

$$0.2 * E_X^{\text{HF}} + 0.8 * E_X^{\text{Slater}} + 0.72 * \Delta E_X^{\text{non-local}} + E_C^{\text{local}} + 0.81 * \Delta E_C^{\text{non-local}} \quad (1-31)$$

配位子の TD-DFT の計算手法

配位子の吸収スペクトルの検討には TD-DFT を用いた。各原子の既定関数には、すべて 6-31+G(d)を用いた。本計算に用いた汎関数は B3LYP を使い、12 状態の励起状態の計算を行った。

4 章 実験

合成

使用した試薬

<i>p</i> -クロロフェノール	東京化成工業株式会社	
<i>p</i> -ブロモフェノール	東京化成工業株式会社	
<i>N</i> -クロロメチルフタルイミド	Aldrich chemical company	
塩化亜鉛(Ⅱ)	キシダ化学株式会社	特級
酢酸	キシダ化学株式会社	特級
塩酸	キシダ化学株式会社	特級
28%アンモニア水	キシダ化学株式会社	特級
サリチルアルデヒド	キシダ化学株式会社	特級
5-ブロモサリチルアルデヒド	東京化成工業株式会社	
5-ニトロサリチルアルデヒド	東京化成工業株式会社	
5-メチルサリチルアルデヒド	和光純薬工業株式会社	
塩化コバルト(Ⅱ)六水和物	キシダ化学株式会社	特級
酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物	キシダ化学株式会社	特級
無水酢酸銅(Ⅱ)	関東化学工業株式会社	
ピバリン酸	東京化成工業株式会社	
<i>n</i> -酪酸	キシダ化学株式会社	特級
プロピオン酸	キシダ化学株式会社	特級
<i>n</i> -吉草酸	東京化成工業株式会社	
エタノール	キシダ化学株式会社	特級
メタノール	キシダ化学株式会社	特級
アセトニトリル	キシダ化学株式会社	特級
ジエチルエーテル	キシダ化学株式会社	特級
ジメチルスルホキシド	キシダ化学株式会社	特級
トリエチルアミン	キシダ化学株式会社	特級

4-1. 配位子合成

4-1-1. 2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン及び2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成の合成

2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン及び2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成は文献記載の方法で合成した²⁶⁾。

4-1-2. *N*-サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成

N-サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの合成は文献記載の方法で合成した²⁷⁾。

4-2. 錯体合成

本研究では上述のONO型三座配位子*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンジルアミン類と一連の第一遷移金属から得られる金属錯体の合成方法を確立してきた。これらの内、遷移金属として鉄、銅、コバルトを用いた錯体の合成方法について以下記述していく。

4-2-1. 二核銅錯体合成

(1) [Cu₂(sbba)₂]

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.020 g とサリチルアルデヒド 0.012 g を 3 ml ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.084 g、収率 23%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹): ν(C=N) 1635. 元素分析: Cu₂C₂₈H₂₀O₄N₂Br₂ に対する計算値; *Anal. Calcd*: C, 45.73; H, 2.74; N, 3.81%. *Found*: C, 45.35; H, 2.66; N, 3.85%. *A_M* (THF)/S·mol⁻¹·cm² 0. 拡散反射スペクトル: λ_{max}/nm 386, 614, 644. THF中の電子スペクトル: λ_{max}/nm (ε/dm³·mol⁻¹·cm⁻¹) 370 (6241), 628 (145).

(2) [Cu₂(bsbba)₂]

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.020 g と 5-ブロモサリチルアルデヒド 0.020 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、深緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.115 g, 収率 26%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1631. 元素分析: Cu₂C₂₈H₁₈O₄N₂Br₄ に対する計算値; Anal. Calcd: C, 37.74; H, 2.37; N, 3.06%. Found: C, 37.74; H, 2.37; N, 3.06%. A_M (THF)/S·mol⁻¹·cm² 0. 拡散反射スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 232, 276, 374, 620. THF中の電子スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 378 (4416), 626 (110).

(3) [Cu₂(nsbba)₂]

2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン 0.020 g と 5-ニトロサリチルアルデヒド 0.017 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.119 g、収率 27%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1649, $\nu(\text{NO}_2)$ 1267 cm⁻¹. 元素分析: Cu₂C₂₈H₁₈O₈N₄Br₄ に対する計算値; Anal. Calcd: C, 40.75; H, 2.20; N, 6.79%. Found: C, 40.59; H, 2.53; N, 6.66%. A_M (THF)/S·mol⁻¹·cm² 0. 拡散反射スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 226, 336, 684. THF中の電子スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 360 (4869), 638 (42).

(4) [Cu₂(msbba)₂]

2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン 0.020 g と 5-メチルサリチルアルデヒド 0.014 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、深緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥し

た。収量 0.105 g , 収率 28%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}) : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1627 cm^{-1} . 元素分析 :
 $\text{Cu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$ に対する計算値 ; Anal. Calcd : C, 47.20; H, 3.24; N, 3.64%.
Found : C, 47.00; H, 3.24; N, 3.64%. $A_M(\text{THF})/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 0. 拡散反射スペク
トル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 236, 276, 382, 640. THF中の電子スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 384 (6669), 622 (164).

(5) $[\text{Cu}_2(\text{scba})_2] \cdot \text{dmsO}$

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.016 g とサリチルアルデヒド 0.012 g
を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し, 溶解させた。そこへ, 無水酢酸
銅(II)0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後, 自然ろ過し室温で静置すると,
緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.077
g 、 収率 21%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1634 , $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$ 1271 , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1024 cm^{-1} .
元素分析 : $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{dmsO}$ に対する計算値 ; Anal. Calcd : C, 49.73; H, 3.62;
N, 3.87%. Found : C, 50.06; H, 3.45; N, 4.11%. $A_M(\text{THF})/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 0. 拡散反
射スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 230, 278, 386, 630. THF中の電子スペクトル: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 372 (8847), 626 (188).

(6) $[\text{Cu}_2(\text{bscba})_2] \cdot 0.5\text{dmsO}$

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.016 g と 5-ブロモサリチルアルデヒ
ド 0.020 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し, 溶解させた。そこへ,
無水酢酸銅(II)0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後, 自然ろ過し室温で静置
すると, 深緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥し
た。収量 0.115 g 、 収率 29%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1631, $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$ 1316 , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1031 cm^{-1} .
元素分析 : $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{DMSO}$ に対する計算値 ; Anal. Calcd : C, 41.46;
H, 2.77; N, 3.41 %. Found : C, 41.30; H, 2.51; N, 3.32%. $A_M(\text{THF})/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 0.

拡散反射スペクトル: λ_{\max}/nm 242, 274, 375, 624. THF中の電子スペクトル:
 λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 378 (4016), 628 (90).

(7) $[\text{Cu}_2(\text{nscba})_2]$

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.016 g と 5-ニトロサリチルアルデヒド 0.017 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.092 g、収率 25%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1635, $\nu(\text{NO}_2)$ 1249 cm^{-1} . 元素分析: $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$ に対する計算値; Anal. Calcd: C, 45.66; H, 2.46; N, 7.61%. Found: C, 46.12; H, 2.87; N, 7.22%. $\Lambda_{\text{M}}(\text{THF})/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 0. 拡散反射スペクトル: λ_{\max}/nm 232, 333, 630. THF中の電子スペクトル: λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 360 (5912), 660 (26).

(8) $[\text{Cu}_2(\text{mscba})_2]$

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.016 g と 5-メチルサリチルアルデヒド 0.014 g を 3 mL ジメチルスルホキシド中で加熱攪拌し、溶解させた。そこへ、無水酢酸銅(II) 0.018 g を加えて 40 分間加熱攪拌した後、自然ろ過し室温で静置すると、深緑色結晶が析出した。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量 0.074 g、収率 22%であった。

赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1625 cm^{-1} . 元素分析: $\text{Cu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ に対する計算値; Anal. Calcd: C, 53.42; H, 3.59; N, 4.15%. Found: C, 53.23; H, 3.62; N, 4.21. $\Lambda_{\text{M}}(\text{THF})/\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ 0. 拡散反射スペクトル: λ_{\max}/nm 240, 280, 378, 642. THF中の電子スペクトル: λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 380 (5587), 624 (135).

4-2-2. 三核コバルト錯体合成

(1) $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン 0.041 g (0.2 mmol) とサリチルアルデ

ヒド 0.027 g (0.2 mmol) を 10 ml のアセトニトリルに溶解した。さらに引き続きこの溶液に酢酸コバルト 4 水和物を 0.051 g (0.2 mmol) を加え 70°C で攪拌をした。この溶液にトリエチルアミンを 4 滴加え。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量は 0.0102 g (0.0758 mmol)、収率は 3.7% だった。

元素分析：Br₄Co₃O₁₀N₅C₄₈H₄₃ に対する計算値；C, 42.82; H, 3.22; N, 5.20%、測定値；C, 43.04; H, 3.63; N, 5.21%。赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹): ν (C=N) 1642、ν_{as}(COO)1577、ν_s(COO)1472。

(2) [Co₃(scba)₂(cba)₂(CH₃COO₂)₂] · CH₃CN

2-ヒドロキシ-5-クロベンジルアミン 0.031 g (0.2 mmol) とサリチルアルデヒド 0.026 g (0.2 mmol) を 10 ml のアセトニトリルに溶解した。さらに引き続きこの溶液に酢酸コバルト 4 水和物を 0.052 g (0.1 mmol) を加え 70°C で攪拌をした。この溶液にトリエチルアミンを 4 滴加え。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量は 0.0174 g (0.0174 mmol)、収率は 7.5% だった。

元素分析：Cl₄Co₃O₁₀N₅C₄₈H₄₃ に対する計算値；C, 49.34; H, 3.71; N, 5.99%、測定値；C, 49.474; H, 3.49; N, 5.93%。赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹): ν (C=N) 1636、ν_{as}(COO)1581、ν_s(COO)1483。

(3) [Co₃(sbba)₂(bba)₂((CH₃)₃CCOO₂)₂] · CH₃CN

2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミン 0.042 g (0.2 mmol) とサリチルアルデヒド 0.024 g (0.2 mmol) を 10 ml のアセトニトリルに溶解した。さらに引き続きこの溶液に塩化コバルト(II)六水和物 0.053 g (0.2 mmol) とピバリン酸 0.041 g (0.2 mmol) を加え 70°C で攪拌をした。この反応溶液にさらにトリエチルアミンを 2 滴加えた。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧

下乾燥した。収量は 0.0316 mg (0.0221 mmol)、収率は 10.6%だった。

元素分析：Br₄Co₃O₁₀N₅C₅₅H₅₅ に対する計算値；C, 45.34; H, 3.88; N, 4.90%、測定値；C, 45.64; H, 3.79; N, 4.71%。赤外吸収スペクトル(KBr、cm⁻¹): ν (C=N) 1635、ν_{as}(COO)1565、ν_s(COO)1481。

(4) [Co₃(scba)₂(cba)₂((CH₃)₃CCOO₂)₂] · C₂H₅OH

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.031 g (0.2 mmol) とサリチルアルデヒド 0.024 g (0.2 mmol) を 20 ml のエタノールに溶解した。さらに引き続きこの溶液に塩化コバルト(II)六水和物 0.054 g (0.2 mmol) とピバリン酸 0.042 g (0.2 mmol) を加え 70℃で攪拌をした。この溶液にトリエチルアミンを 4 滴加え。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量は 0.023 mg (0.0183 mmol)、収率は 9.9%だった。

元素分析：Cl₄Co₃O₁₁N₄C₅₆H₅₈ に対する計算値；C, 51.52; H, 4.65; N, 4.50%、測定値；C, 51.77; H, 4.49; N, 4.30%。赤外吸収スペクトル(KBr、cm⁻¹): ν (C=N) 1641、ν_{as}(COO)1563、ν_s(COO)1477。

(5) [Co₃(scba)₂(cba)₂(C₂H₅COO₂)₂]

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.041 g (0.2 mmol) とサリチルアルデヒド 0.024 g (0.2 mmol) を 20 ml のアセトニトリルに溶解した。さらに引き続きこの溶液に塩化コバルト(II)六水和物 0.053 g (0.1 mmol) とプロピオン酸 0.045 g (0.2 mmol) を加え 70℃で攪拌をした。この溶液にトリエチルアミンを 2 滴加え。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量は 0.018 mg (0.0158 mmol)、収率は 6.0%だった。

元素分析：Cl₄Co₃O₁₀N₄C₅₁H₄₇ に対する計算値；C, 51.89; H, 3.68; N, 4.66%、測定値；C, 52.01; H, 3.679; N, 4.52%。赤外吸収スペクトル(KBr、cm⁻¹): ν (C=N) 1620、ν_{as}(COO)1587、ν_s(COO)1483。

(6) $[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}_2)_2]$

2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミン 0.032 g (0.2 mmol) とサリチルアルデヒド 0.024 g (0.2 mmol) を 10 ml のエタノールに溶解した。さらに引き続きこの溶液に塩化コバルト(Ⅱ)六水和物 0.051 g (0.2 mmol) と *n*-吉草酸 0.040 g (0.2mmol) を加え 70℃で攪拌をした。この溶液にトリエチルアミンを 2 滴加え。その後この反応溶液を熱時ろ過し、ろ液を室温で数日間静置した。この操作で黒色菱形結晶が得られた。ろ過によりこの結晶を取得し、減圧下乾燥した。収量は 0.045 mg (0.037 mmol)、収率は 18%だった。

元素分析： $\text{Cl}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}\text{N}_4\text{C}_{53}\text{H}_{517}$ に対する計算値；C, 51.55; H, 4.33; N, 4.62%、測定値；C, 51.67; H, 3.99; N, 4.64%。赤外吸収スペクトル(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1627、 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1593、 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1474.

5 章 結果と考察

5-1. 配位子

N-サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンの分子構造²⁷⁾

N-サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-クロロベンジルアミンは、通常図 A の様にサリチルアミンのフェノール酸素に水素が付加した形態を考えているが、実際の所どうなのかは不明である。本研究中に本配位子の単結晶が得られたので、錯体形成能の検討のため X 線結晶構造解析により構造を明らかにした。

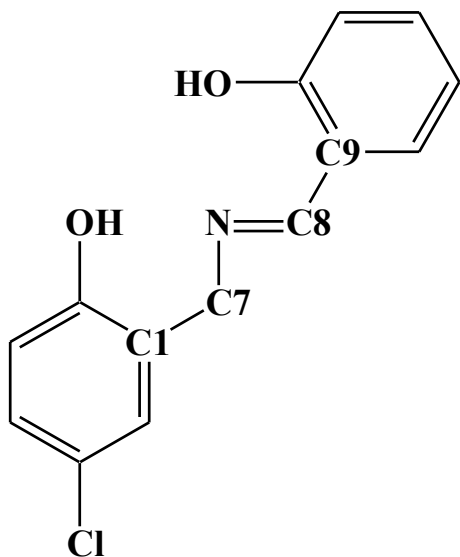


図 A

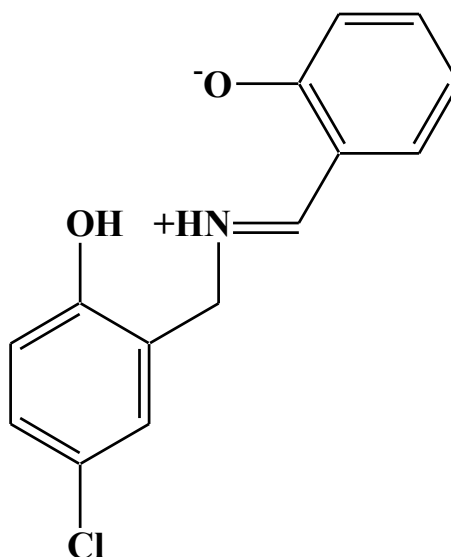


図 B

X 線結晶構造解析の結果、N と C7 の結合距離は 1.4654(16) Å と通常の単結合距離であり、N と C8 の結合距離は 1.2910(16) Å と二重結合性が示唆される。C7、N、C8、C9 からなる部分はほぼ平面構造になっているが、これは N 原子の sp^2 混成結合性からくるものと考えられる。X 線結晶構造解析の結果からも D-フーリエの結果から水素原子はアルデヒド部分のフェノール酸素よりはむしろ N から 0.88 Å の距離にあると示唆される結果が得られた。また、二つのベンゼン環は 66.51° の二面角をもち、N 原子の部分で歪みが見られた。この構造の特徴が金属錯体を形成する際、*mer* (meridional) 様式で金属イオンに配位することの要因になっていると考えられる。

この配位子の紫外可視吸収スペクトルを考察するため TD-DFT による検討を行った。12 個の励起状態の計算を行ったが、これらの中で振動子強度の大きかった励起状態は 2 個であった。それぞれの励起状態の励起波長は 399.03 nm と 266.93 nm であった。それぞれの励起状態の中で大きな係数を持つ励起状態について検討を行った。399.03 nm の励起状態の遷移は HOMO から LUMO によるものであり、266.03 nm の励起状態の遷移は HOMO-2 から LUMO+1 と HOMO-3 から LUMO の 2 つの遷移からなる。それぞれの軌道分布状態を Fig. 5-1-1 に示す。また、Fig. 5-1-2 に配位子の拡散反射スペクトル、Fig. 5-1-3 に吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルから配位子は 258、294、322、412 nm に吸収を持つが、計算結果は最大級波長の 412 nm および短波長側の吸収を予測している。

N-サリチリデン-2-ヒドロキシ-5-ブロモベンジルアミンについても単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った¹⁴⁾。Fig. 5-1 と Table 5-1 に両者の比較を載せた。これからも分かるように Br-C 結合以外はほとんど似た結合距離・角度を示している。また 2 個のフェノール環の C-O 及び C-C 結合距離を調べると O1 を含むフェノール環は通常のフェノール環と同様であるが、O2 を含むフェノール環はキノイド型の構造に幾分近づいていることが分かる。これが O2 のプロトンがイミノ窒素へ移動している主な原因と考えられる。

5-2. 二核銅錯体^{13,28,29)}

二核銅錯体の構造に関して結晶学データを Table 5-2-1 から 5-2-5 に ORTEP 図を Fig. 5-2-1 から Fig. 5-2-5 に、配位距離や架橋角などの Table 5-2-6 に示した。いずれの錯体も分子内に結晶学的対称中心を持ち、銅イオンの周りは歪んだ四角錐面五配位である。また、いずれの錯体も 2 個の配位子がそれぞれ *mer* 様式で銅イオンに 3 座配位し、配位子のフェノール酸素が 2 個の銅イオンを架橋し二核構造を形成している。2 個の架橋したフェノール酸素と 2 個の銅イオンで基礎となる平面、架橋平面を形成している。さらに軸方向から銅イオンに溶媒として用いたジメチルスルホキシド(dmsO)が緩やかに配位している。架橋平面の歪は完全な平面から ± 0.18 Åであった。また銅イオンは配位原子からなる平面から溶媒である dmsO が配位した軸方向へそれぞれの錯体で 0.18~0.20 Å浮き上がった

ている構造であった。今回報告の錯体の 90 K での銅イオンと 2 個の架橋フェノール酸との配位距離は 1.9925(15)~2.005(3) Å、1.961(2)~1.9665(15) Å、銅イオンとイミノ窒素との配位距離は 1.914(2)~1.925(3) Å、銅イオンと架橋酸素とトランス位の酸素との配位距離は 1.882(3)~1.903(3) Å、銅イオンと配位した dmsO の酸素との配位距離は 2.3721(16)~2.412(3) Å であった。[Cu₂(sbba)₂]・2dmsO の室温での銅イオンと 2 個の架橋フェノール酸との配位距離は 2.001(8) Å、1.970(9) Å、銅イオンとイミノ窒素との配位距離は 1.912(11) Å、銅イオンと架橋酸素とトランス位の酸素との配位距離は 1.911(9) Å、銅イオンと配位した dmsO の酸素との配位距離は 2.480(9) Å で 90 K と大きな構造的な差異は見られなかった。また、それぞれの錯体の 90 K での銅イオン間の距離と 2 個の銅イオンと架橋フェノール酸素からなる架橋角はそれぞれ 3.0628(8)~3.0931(6)Å、101.40(8)~102.75(7)° だった。これらの錯体の室温での値は基本的に同じ値（銅イオン間の距離 3.077(2)Å、架橋角 101.6(4)°）である。これらの結果から磁化率の温度依存性の測定の範囲では錯体の架橋構造に変化がないことが確認できた。

二核銅錯体の磁化率の温度依存性の測定結果を Fig. 5-2-6 に示す。これらの錯体の 300 K における有効磁気モーメントの値 μ_{eff} は 1.32 から 1.87 μ_{B} の範囲にあり、銅 (II) ($S=1/2$) イオンに対するスピンオンリーの式から求められる値、2.45 μ_{B} に比べ低い値となっていることが分かった。また、磁気モーメントの値が低温域で減少していく現象がみられる。これらは 2 個の銅イオン間に反強磁性的相互作用が働いていることを示唆している。磁氣的挙動の解釈のため、上述の手法を用いて、磁氣的データの解析を行なった。得られた相互作用の磁気パラメータを Table 5-2-7 に示す。得られた二核銅錯体の $2J$ 値が -386 から -575 と強い反強磁性的相互作用が働いていることが示唆される。

二核銅錯体の計算結果を Table 5-2-7 に示す。いずれの錯体も J 値がマイナスで強い反強磁性的相互作用が働いている結果が得られた。計算値は実験値と同じオーダーで実験値をよく再現しており、実験値の傾向も再現していることが分かった。これらの相互作用の発現に関して、HOMO の分布から考察を行なった。それぞれの錯体の HOMO の軌道分布を Fig. 5-2-7 から 5-2-11 に示す。計算から銅イオンの $d_{x^2-y^2}$ 軌道と架橋している酸素原子の d_p 軌道が重なり、この酸素

原子を通した超交換相互作用が働いていることが示唆される。また、Table 5-2-6 に示した構造パラメータから、架橋角などに大きな違いは無いが、銅イオンと酸素原子の距離と相互作用の大きさに相関が見られる。これは軌道のオーバーラップが大きくなり、相互作用が強くなったものと考えられる。

本研究で得られた $2J$ 値、 -386 から -575 cm^{-1} と Cu-O-Cu の架橋角を報告されている二核銅錯体の結果とともにプロットした³⁰⁻³⁸⁾。(Fig. 5-2-12) この図から架橋角の増加と共に反強磁性的相互作用が大きくなることが確認できた。これは Cu-O-Cu の架橋角の増加と共に銅イオンの d 軌道と架橋酸素の p 軌道の重なりが増していくためと考えられる。今回報告の錯体はマクロサイクル型配位子の錯体に比べ反強磁性的相互作用が小さくなっている。マクロサイクル型錯体は銅イオン周りの配位平面の平面性が非常に高いため銅イオンと架橋酸素の d-p 軌道の重なりが大きいいため強い反強磁性的相互作用を示す。一方、本研究の二核錯体は軸配位子の影響で銅イオンが配位平面から浮きあがっている。このため銅イオンの d 軌道と架橋酸素の p 軌道の重なりがマクロサイクル型錯体に比べ小さくなったためと考えられる。

これら錯体の拡散反射スペクトルの結果を Fig.5-2-13 に示す。 $620\text{-}684\text{ nm}$ にブロードバンドが見られる。正方錐の銅イオンの d-d 遷移に帰属できる。 $333\text{-}386\text{ nm}$ は架橋原子であるフェノール酸素から銅イオンの $d_{x^2-y^2}$ であると考えられる。

これらの一連の錯体はほとんどの有機溶媒に不溶であるが、THF には溶解する。THF 溶液中での電導度の測定を行ったが何れも電導度はゼロであり、非電解質であることが確認できた。また THF 中での可視・紫外吸収スペクトルの測定を行った結果、拡散反射スペクトルと同様に $360\text{-}384\text{ nm}$ に架橋しているフェノール酸からの CT バンドに帰属できる吸収が見られた。これらの結果から溶液中でも二核構造が維持されていると考えられる。

錯体(1)の THF 中での電気化学測定の結果を Fig. 5-2-14 に示す。非可逆的な酸化還元挙動がえられ、フェロセンに対して -1.53 と -2.20 V の位置に還元ピークが見られる。これは $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ もしくは $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ の還元が起こっていることを示唆している。他の錯体も同様のサイクリックボルタモグラムが得られた。それぞれの還元ピークはフェロセンに対して、**1** ($X = \text{Br}$, $Y = \text{H}$): -1.53 V ; **2**

(X = Br, Y = Br): -1.30 V; **3** (X = Br, NO₂): -1.24 V; **4** (X = Br, Y = CH₃): -1.54 V; **5** (X = Cl, Y = H): -1.34 V; **6** (X = Cl, Y = Br): -1.35 V; **7** (X = Cl, Y = NO₂): -1.18 V; **8** (X = Cl, Y = CH₃): -1.48 V が得られた。この還元ピークは配位子のシッフ塩基の置換基の特性の影響を受けている。置換基が Cl、Br そして NO₂ などの電子吸引基の場合、還元ピークはわずかにポジティブな方向に、メチル基のような電子供与基はよりネガティブの方向にシフトすることが確認できた。

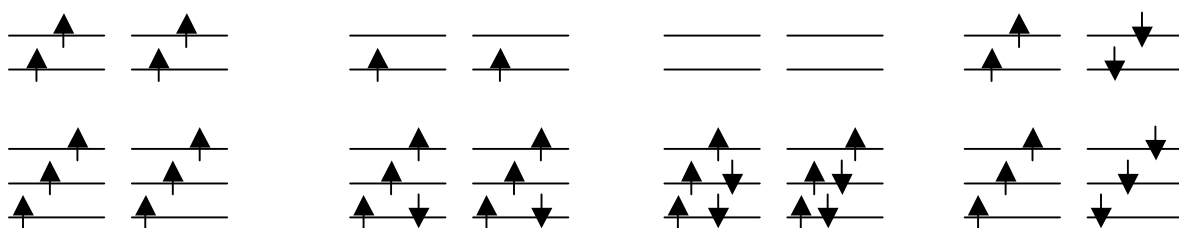
5-3. 二核鉄錯体 ¹²⁾

二核鉄錯体の構造に関して分子構造を Fig. 5-3-1 から 5-3-6 に、配位距離や架橋角などを Table 5-3-1 に示した。いずれの錯体も分子内に結晶学的対称中心を持ち、鉄イオンの周りは歪んだ八面体型六配位である。また、いずれの錯体も配位子が三座で鉄イオンに配位し、配位子のフェノール酸素が 2 個の鉄イオンを架橋し、さらに架橋配位子が架橋面に対して上下方向から *syn-syn* 型に架橋している。カルボキシレートを架橋配位子として持つ錯体の架橋角はほぼ 91° と非常に 90° に近くなっている。これは 2 個のフェノール酸素と 2 個のカルボキシレートに架橋された架橋基を 4 個有する非常にしっかりとした架橋構造を持つためだと考えられる。

二核鉄錯体の磁化率の測定結果と構造の関係を Table 5-3-2 示す。酢酸イオン架橋がたの錯体の 300 K における有効磁気モーメントの値 μ_{eff} は 5.87 から 6.14 μ_{B} の範囲にあり、鉄(III) ($S=5/2$) イオンに対するスピンオンリーの式から求められる値、5.52 μ_{B} に比べ高い値となっていることが分かった。また、磁気モーメントの値が低温域で増加していく現象がみられる。これらは 2 個の鉄イオン間に強磁性的相互作用が働いていることが示唆される。磁氣的挙動の解釈のため、上述の手法を用いて、磁氣的データの解析を行なった。得られた二核銅錯体の J 値が 1.97 から 2.03 cm^{-1} と弱いながら強磁性的相互作用が働いていることが考えられる。リン酸架橋型の錯体の J 値は 0.24 cm^{-1} と 2 個の鉄イオン間にはほとんど相互作用がないことが考えられる。二核鉄錯体についても計算科学的な検討を行なった。この錯体でも純粋 DFT として PBE とハイブリッド関数として B3LYP を用い、まず、条件検討を行なった。PBE、B3LYP とともに二核鉄錯体の

場合もいずれも強磁性的相互作用を示したが、B3LYP では実測値の傾向と逆の結果が得られた。このことから二核鉄錯体の検討においても汎関数として PBE を用いることとした。

次に、今回検討した二核鉄錯体は分子の中心に結晶学的対称中心を持っていることから、2 個の鉄イオンのスピン状態は同じ状態であると仮定し、この二核錯体を取りえるスピン状態、11 重項、7 重項、3 重項、そして 1 重項のエネルギー計算により、最安定状態を調べたところ、それぞれ -9612.932356 a.u.、-9612.910517 a.u.、-9612.911396 a.u.、-9612.854085 a.u. であり、今回の検討結果からは最安定状態は 11 重項であり、1 重項が最もエネルギーの高い状態であった。そこでこの 11 重項とエネルギー状態の一番高い 1 重項のエネルギー差から相互作用係数 J を求めた。これら計算結果を Table 5-3-3 に、それぞれの錯体の HOMO の軌道分布を Fig. 5-3-7 から 5-3-12 に示す。



検討の結果はいずれの錯体も強磁性的相互作用が働いていることを示唆する結果が得られた。

計算の結果、二核鉄錯体の HOMO の分布は鉄イオンの $d_{x^2-y^2}$ 軌道と架橋酸素の d_p 軌道からなることが分かった。強磁性的相互作用が働いている二核鉄錯体は架橋角がほぼ 90° であるが、計算の結果これらの錯体は軌道が直交しているという結果が示唆された。このため、軌道の重なりがなく、強磁性的相互作用が発現したと考えられる。

次にフェノール酸素架橋二核鉄錯体の架橋角と $2J$ の値をプロットし、構造因子と磁性の関係について検討した。(Fig. 5-3-13) このプロットから架橋角の減少とともに強磁性的相互作用が小さくなるなり、さらに架橋角が増すと反強磁性的相互作用に変化することが確認できた。さらにこれらに加えこれまでに報告されている二核鉄錯体の架橋角と $2J$ の値をプロットした³⁹⁻⁵⁹⁾。(Fig. 5-3-14)

架橋角がさらに大きくなっていくと反強磁性的相互作用が強くなっている。今回報告の二核鉄錯体は架橋角が小さくなり、90°に近くなり、鉄イオンと架橋酸素の軌道が直交したため、強磁性的相互作用を示すようになったと考えられる。

今回架橋角が 90°付近の非常に小さい架橋角を持つ錯体を合成し、この磁性の検討を行った結果架橋角と鉄イオン間の相互作用の関係が明確になった。

5-4. 三核コバルト錯体

三核コバルト錯体の構造に関して、結晶学データを Table 5-4-1 から Table 5-4-6 に ORTEP 図を Fig. 5-4-1 から 5-4-6 に示す。配位距離や架橋角、磁気モーメントの値を Table 5-4-7 に示した三核コバルトはいずれも中央のコバルトイオン上に結晶学的対称中心を持っており、シッフ塩基配位子、アミン、酢酸イオンがそれぞれ 2 個ずつコバルトイオンに配位している。両側のコバルトイオンはシッフ塩基配位子の 2 個のフェノール酸素とイミンの窒素、アミンのフェノール酸素とアミンの窒素、更に酢酸イオンの酸素が配位した歪んだ六配位八面体型構造を取っている。中央のコバルトイオンはシッフ塩基配位子とアミンのフェノール酸素と酢酸イオンの酸素に配位された歪んだ六配位八面体型構造を取っている。コバルトイオンは中央のコバルトイオンが CoO_6 の八面体型で、Co-O 距離が 2.043(4)—2.116(9) Å と比較的長く、高スピンのコバルト二価と考えられる。両側のコバルトイオンは CoO_4N_2 の八面体型で Co-O 距離が 1.863(4)—1.956(8) Å, Co-N 距離が 1.871(7)—1.962(7) Å と比較的短く、低スピンコバルト三価であると考えられる。従って本三核錯体は、Co(III)-Co(II)-Co(III) とコバルトが直線上に並んだ混合原子価錯体である。

三核コバルト錯体の拡散反射スペクトルを Fig. 5-4-7 に示す。これらの錯体は可視及び近赤外部に d-d 吸収帯を示す。386-410 nm, 460-492 nm, 628-732 nm, ~1200 nm に吸収を示し、これらはそれぞれ $^1\text{T}_{2g} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ (Co(III) 低スピン), $^1\text{T}_{1g} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ (Co(III) 低スピン)+ $^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ (Co(II) 高スピン), $^4\text{A}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ (Co(II) 高スピン), $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ (Co(II) 高スピン)と帰属できる。これより三核コバルト錯体は、低スピン Co(III)-高スピン Co(II)-低スピン Co(III)混合原子価錯体と考えることができる。

三核コバルト錯体の磁化率の温度依存性の測定結果を Fig. 5-4-8 に示す。これらの錯体の 300 K における有効磁気モーメントの値 μ_{eff} は 5.61 から 5.90 μ_{B} の範囲にあり、コバルト(II) ($S=3/2$) イオンに対するスピンオンリーの式から求められる値、3.87 μ_{B} に比べ高い値となっていることが分かった。磁気モーメントは温度の低下とともに緩やかに減少しているが、両端のコバルトが低スピンコバルト(III) ($S=0$) であることを考えると、この変化は磁氣的相互作用によるものではなく、中央のコバルト(II)のスピンによるものと考えられ、スピン軌道相互作用の効果で変化していると考えられる。コバルト(II)のスピン軌道相互作用の効果を入れて解析を試みたが、磁気モーメントが軌道の分を加えた以上に大きく観測されたので、うまく fitting できなかった。

三核コバルト錯体について、磁氣的データと構造データのある錯体についてスピン状態や軌道分布について計算を行なった。計算結果を Table 5-4-8 、金属イオンおよび配位原子のスピン分布を Table 5-4-9 に示す。また HOMO の軌道分布、スピンの分布を Fig. 5-4-9 から Fig. 5-4-14 に示す。計算手法については二核銅錯体と同様の手法を用いた。スピン状態については実験データをもとに 3 価、2 価、3 価で 4 重項と 2 重項を選び、計算を行なった。この両エネルギー準位間では 4 重項が安定であり、中央のコバルトが 2 価のハイスピン状態である実験データとフォローする結果が得られた。計算からスピン状態を見ると中心のコバルトはスピンが 2.5 で両側のコバルトがほぼゼロで実験をほぼ再現した結果が得られた。HOMO の軌道分布は中心のコバルトの d_{22} と架橋している酢酸イオンの軌道の重なりがあり、中央のコバルトへの酢酸イオンの寄与が大きいものと考えられる。電子スピンも中央のコバルトイオンと配位原子に局在しており、両端のコバルトイオン間の相互作用は考えにくく、中央のコバルトイオンのスピン軌道相互作用による寄与の大きさを示唆する結果となった。しかしながら現時点では磁気モーメントの値がスピンオンリーの式から得られた値より大きくなることに関しては計算から示唆を与える結果は得られていないが、軌道による磁気モーメントが生じた場合のスピン軌道相互作用を考慮に入れた手法の開発が望まれる。

この錯体は未反応のアミンと配位子によって架橋された特徴的な三核錯体が

得られた。二核鉄錯体の構造を元に計算により二核コバルト錯体の構造最適化をはかったが安定構造は得られなかった。これは酢酸イオンとシッフ塩基配位子によって形成される二核構造が三価のコバルトではうまく緩和できないためではないかと考えられる。

単核コバルト(III)錯体についても DFT 計算を行った。計算手法については上記と同様の手法で行った。4 重項状態と 1 重項状態それぞれのスピン状態でのエネルギー計算を行い、最安定状態の検討を行った。計算は対イオンである、カチオンを含んだ状態と、カチオンを含まないコバルト錯体のアニオン部分での計算を行った。結果を Table 5-4-10 と HOMO、LUMO の分布を Fig. 5-4-15、Fig. 5-4-16 に示す。計算結果からはカチオンを含む場合、含まない場合ともに 1 重項状態がエネルギー的に安定である結果が得られた。これは X 線構造解析から得られた結果を支持する結果である。

6 章 結論

本研究では、多核金属錯体の同じ基本構造の配位子で置換基を系統的に変え、分子構造を変化させ磁氣的相互作用の変化から多核金属錯体のスピン状態の制御因子の検討を実験と計算科学的アプローチにより行なった。

配位子としては、*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンジルアミンを用いた。この配位子は 2 個のフェノール酸素を分子内に持つが、アミン側のフェノール酸素は酸性度が高く、このフェノール酸素が持つ水素はイミン部位に近接し存在していることが X 線結晶構造解析から明らかになった。このフェノール酸素の酸性度の高さから配位能力が高く、多様な多核金属錯体が得られた。

この三座配位子は様々な金属イオンと錯体を形成する。金属種にマンガンを用いた場合ではマンガンイオン 1 個にこの配位子が 2 個配位した錯体が生成する。この錯体は 4 価の高原子価が安定化された錯体である。鉄イオンの場合、2 個の鉄イオンと 2 個の配位子と 2 個の架橋配位子からなる二核錯体が生成する。この錯体は 2 個のフェノール酸素と 2 個の架橋配位子が 2 個の鉄イオンを架橋した錯体であり、鉄イオンと架橋酸素、鉄イオンの架橋角が約 90° と非常に小さな架橋角であることが構造的特徴であり、強磁性的相互作用を示す特徴を持つ。コバルトを用いた場合 3 個のコバルトイオンと 2 個の配位子と 2 個のアミン、そして 2 個の酢酸イオン型の架橋配位子からなる三核錯体が生成する。この三核錯体は中央のコバルトイオンが二価、両端のコバルトイオンが三価である混合原子価錯体である。この配位子はこれら特徴的な錯体を形成する配位子である。二核銅錯体では配位子のフェノール酸素が架橋し、溶媒の **dms**o が軸方向から配位した歪んだ四角錐型 5 配位構造で、いずれの錯体も 102° 付近の架橋角を持ち、反強磁性的相互作用を示していた。この相互作用の強さは銅イオンと配位子の架橋している酸素との距離により決まっている傾向が見られる。計算結果から一連の二核金属錯体の HOMO は主に銅イオンの **d** 軌道と架橋酸素の **p** 軌道からなり、これらの軌道に重なりがある。磁氣的相互作用はこれら軌道を介した超交換相互作用で生じると考えられる。本研究の錯体はマクロサイクル型錯体に比べ、反強磁性的相互作用が小さくなっている。これは銅イオンを含む

配位平面の平面性が低く、銅イオンの d 軌道と架橋酸素の p 軌道の重なりが小さくなったためと考えられる。相互作用の強さは架橋角や配位距離、配位平面の歪など多くの構造因子により制御されていると考えられる。

二核鉄錯体はいずれも配位子のフェノール酸素と酢酸イオンなどの二座配位子によって架橋された二核構造を有する。これまでの研究例から、二核鉄錯体の磁性は 2 個の鉄イオンと架橋酸素との架橋角から磁性の大きさが決まること示唆されてきた。本研究では架橋角が 90°付近と非常に小さな架橋角を有する。これらはいずれも強磁性的相互作用を示す。この様に過去架橋角が 90°付近の錯体の例が少なかったが、本研究から、磁性の大きさが架橋角と相関があり、その角度が 90°付近になると軌道が直交し相互作用が弱くなり、さらに強磁性的相互作用が発現することが分かった。

三核コバルト錯体では未反応のアミンと配位子のフェノール酸素が架橋した特徴的な混合原子価の三核錯体が得られた。中心のコバルトが 2 価で両端のコバルトが 3 価で磁性的には相互作用のない混合原子価錯体であることは確認できた。しかしながら、有効磁気モーメントの値がスピンオンリーの値に比べ高くなっていたが、この状態に関してはスピン軌道相互作用であるのではないかと考えられるが、この相互作用を組み込んだ解析手法で明らかにしていく必要がある。

今回用いた配位子 *N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンゼン類はそのフェノール酸素の酸性度の高さからそれぞれの金属で非常に構造的にまた特徴的な磁氣的相互作用を示す錯体群が得られた。本配位子の特徴は置換基を変更しやすいアミンとアルデヒドから成っていることであり、置換基効果について検討を加えやすい錯体群の創成が可能である。今後も配位子の置換基の効果の検証、また、金属種を変更することにより新しい構造や機能を持った錯体の合成が期待できる。

また、いずれの錯体もまだ置換基の効果と磁氣的相互作用に関しては明確な関係は見出せなかった。これは、計算が分子単体での検討であり、結晶格子内でのスピン配向まで考慮できていなかったためと考えられる。現時点では計算

機能力やプログラムの制約上これらの計算の検討は難しい。今後計算機のパワーが向上してきており、さらなるプログラムの精度を向上すれば、結晶での計算を検討することでスピン状態の制御因子を明確にしていくことが可能であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、長きにわたり熱心にご指導、ご支援いただきました関西学院大学理工学部教授 御厨 正博先生に心より深く感謝いたします。

また、X 線結晶構造解析につきましては関西学院大学理工学研究科の吉岡大輔博士に、錯体のキャラクタリゼーションでは柘田直之氏をはじめ御厨研究室の方々に深く感謝いたします。

錯体の電気化学の測定では島根大学の半田真教授に、DFT の計算の解釈については山形大学の崎山博史准教授にご支援を頂き深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり様々な面でご支援いただきました宇部興産の関係者の皆様に深く感謝いたします。

最後に、この研究を進めるにあたり支えてくれた家族、妻紀美子と二人の子供裕亮、智亮に感謝いたします。

参考文献

- 1) C.W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen; *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610, (1988).
- 2) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- 3) B. O'Regan, M. Gratzel., *Nature*, **353**, 737 (1991)
- 4) Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **38**(26), 6298 (1999)
- 5) Md K. Nazeeruddin, Peter Péchy, Thierry Renouard, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Paul Liska, Le Cevey, Emiliana Costa, Valery Shklover, Leone Spiccia, Glen B. Deacon, Carlo A. Bignozzi, and Michael Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(8), 1613 (2001)
- 6) S. M. Zakeeruddin, *Langmuir*, **18**(3), 952 (2002)
- 7) D. Jie, S. Akiyama, M. Munakata, and M. Mikuriya, *Poluhedron*, **17**, 2495, (1994).
- 8) D. Jie, H. Wang, and M. Mikuriya, *Poluhedron*, **15**, 1801, (1996).
- 9) M. Mikuriya, S. Shigematsu, K. Kawano, T. Tokii, and H. Oshio, *Chem. Lett.*, 729, (1993).
- 10) M. Mikuriya, D. Jie, Y. Kakuta, and T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1132, (2001).
- 11) M. Mikuriya, Y. Kakuta, K. Kawano, and T. Tokii, , *Chem. Lett.*, 2031, (1991).
- 12) M. Mikuriya, Y. Kakuta, R. Nukada, T. Kotera, and T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1425, (2001).
- 13) Y. Kakuta, M. Kurushima, D. Yoshioka, and M. Mikuriya, *X-ray Structure Analysis Online*, **26**, 49, (2010).
- 14) 柘田直之、関西学院大学大学院博士課程前期課程修士論文(2014).
- 15) (a)Bruker AXS, SHELXTL, Version5.1;Bruker AXS:Madison, WI,1998.
(b)Sheldrick, G. M. SHELX97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement; Göttingen University: Göttingen, Germany, 1997.
- 16) F. E. Mabbs, and D. J. Machin, *Magnetisum and Transition Metal Complexes* **1972** 5.

- 17) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* ch, 12, London and New York; Oxford University Press (1932)
- 18) 金森順次郎、「磁性」、培風館 (1969).
- 19) 大川尚士、「磁性の化学」、朝倉書房 (2004).
- 20) P.Hohengerg, W. Khon, *Phys. Rev. B* **136**, 865, (1964)
- 21) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
- 22) ChemBioDraw Ultra Ver.12.0.2, Cambridge Soft.
- 23) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648-52.
- 24) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 3540-44.
- 25) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1396.
- 26) 河野浩一 1989 年度“関西学院大学理学部卒業論文”
- 27) Y. Kakuta, C. Myojo, D. Yoshioka, Z. Zho, and M. Mikuriya, *Anal. Sci.*, **2008**, 24, x267.
- 28) Y. Kakuta, H. Sakiyama, N. Masuda, and M. Mikuriya, *Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, ed. by M. Melnik, P. Segla, and M. Tatarko, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, **2013**, pp. 284.
- 29) Y. Kakuta, N. Masuda, M. Kurushima, T. Hashimoto, D. Yoshioka, H. Sakiyama, Y. Hiraoka, M. Handa, M. Mikuriya, *Chem. Papers*, **2014**, 77, in press.
- 30) P. Lacroix, O. Kahn, F. Theobald, J. Leroy, and C. Wakselman, *Inorg. Chim. Acta*, **142**, 129-134, (1988).
- 31) S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charland, and E. J. Gabe, *Can. J.*

- Chem.*, **65**, 2815-2823, (1987).
- 32) S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, and E. J. Gabe, *Inorg. Chem.*, **28**, 3707-3713, (1989).
- 33) S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Garbe, and K. Nag, *Inorg. Chem.*, **29**, 1324-1327, (1990).
- 34) G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, and C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **33**, 2041-2045, (1994).
- 35) S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. McKee, and A. J. Downard, *Inorg. Chem.*, **31**, 4635-4642, (1992).
- 36) S. S. Tandon, L. K. Thompson, and J. N. Bridson, *Inorg. Chem.*, **32**, 32-39 (1993).
- 37) L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, and M. K. Park, *Inorg. Chem.*, **35**, 3117-3125, (1996).
- 38) F. Tuna, G. I. Pascu, J.-P. Sutter, M. Andruh, S. Golhen, J. Guillevis, and H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 131-138, (2003).
- 39) M. Gerloch, and F.E. Mabbs, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1900.
- 40) M.G.B. Drew, V. McKee, and S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1978**, 80.
- 41) S.J. Lippard, H.J. Schugar, and C. Walling, *Inorg. Chem.*, **6**, 1825 (1967).
- 42) J. Lewis, F.E. Mabbs, and A. Richards, *J. Chem. Soc. A.*, **1967**, 1014.
- 43) M. Gerloch, E.D. McKenzie, and A.D.C. Towl, *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 2850.
- 44) P. Coggon, A.T. McPhail, F.E. Mabbs, and V.N. McLachlan, *J. Chem. Soc. A.*, **1971**, 1014.
- 45) J.E. Davies, and B.M. Gatehouse, *Cryst. Struct. Commun.*, **1**, 115 (1972).
- 46) K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **12**, 1-35 (1974).
- 47) A.B. Hoffman, D.M. Collins, V.W. Day, E.B. Fleisher, T.S. Srivastana, and L.H. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3620 (1972).
- 48) E.A. Fleisher, J.M. Palmer, T.S. Srivastana, and A. Chattijee, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162 (1972).
- 49) W.M. Reiff, G.J. Long, and W.A. Baker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2053 (1978).
- 50) H. Shugar, G.R. Rossman, and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4564 (1969).
- 51) J.A. Thich, C.C. Ou, O. Vasilou, D. Mastropaolo, J.A. Potenza, and H.J. Shugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1425 (1976).
- 52) C.C. Ou, R.A. Lalancette, J.A. Potenza, and H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2053 (1978).
- 53) L. Borer, L. Thalken, C. Ceristopher, M. Glick, J.H. Zhang, and W.H. Reiff, *Inorg. Chem.*, **22**, 1719 (1983).
- 54) B. Chari, O. Piovesana, T. Tarantelli, and P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **23**, 3398 (1984).

- 55) B.Chari, O.Piovesana, T.Tarantelli, and P.F.Zanazzi, *Inorg.Chem.*, **21**, 1396 (1982).
- 56) A.Bertrand, and P.G.Eller, *Inorg.Chem.*, **18**, 526 (1979).
- 57) J.A.Bertrand, J.L.Breece, A.R.Kalyanaraman, G.J.Long, and W.A.Baker,Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, **396**, 5233 (1961).
- 58) J.A.Bertrand, J.L.Breece, and P.G.Eller, *Inorg.Chem.*, **13**, 125 (1984).
- 59) C.S.Wu, G.R.Rossman, H.B.Gray, G.S.Hammond, and H.J.Schugar, *Inorg.Chem.*, **11**, 990 (1972).

图表

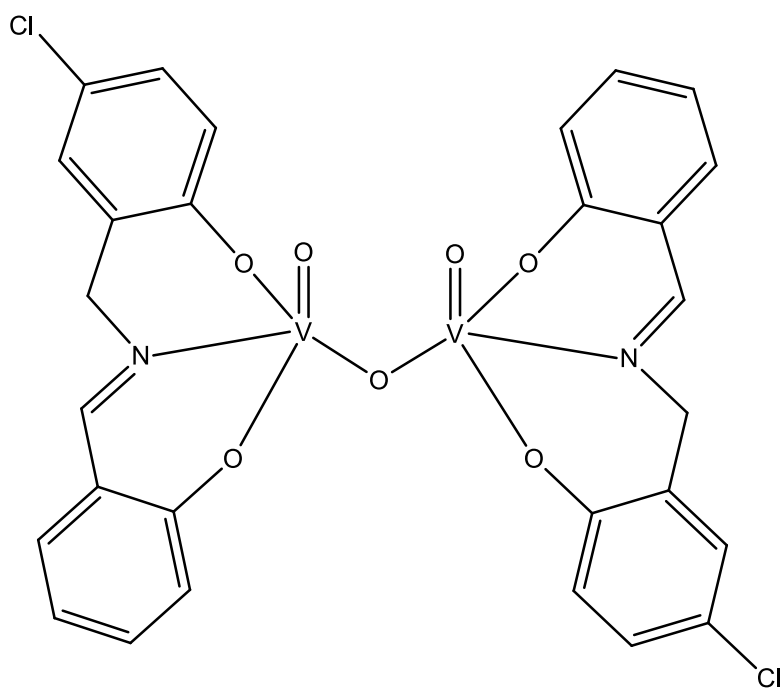


Fig.2-3 Molecular structure of di-V complex.

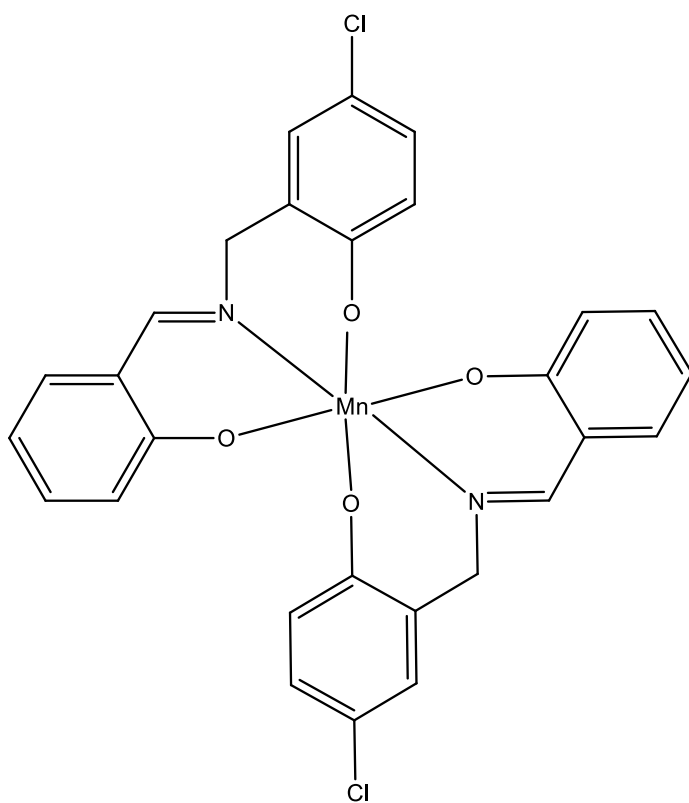


Fig2-4 Molecular structure of mono-Mn complex.

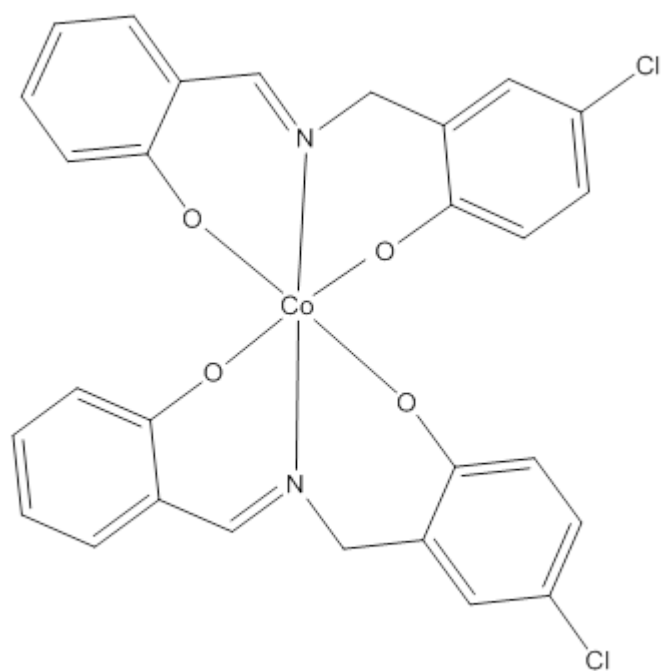


Fig.2-5 Molecular structure of mono-Co complex.

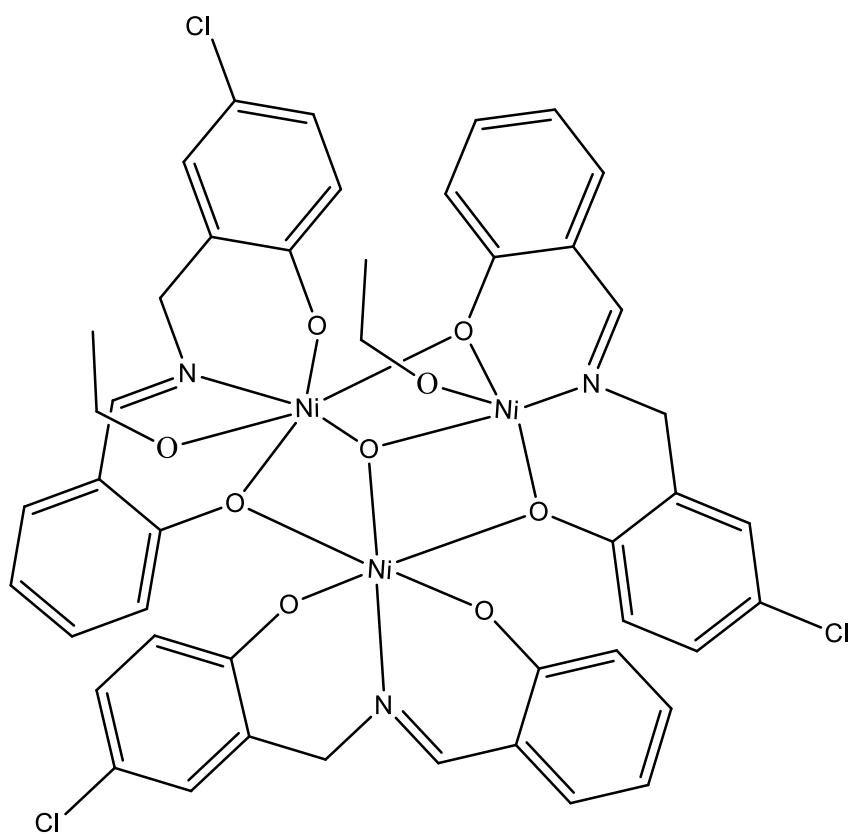


Fig.2-6 Molecular structure of tri-Ni complex.

Table 3-1 Evaluation of simulation parameters

	function	energy difference of state/hartree	$J(\text{calculated})$ / cm^{-1}
$\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$	B2LYP	0.001266	277.7447
$\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$	BHandHLYP	0.14267	31312.49
$\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$	LC-BLYP	0.089533	19650.26
$\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$	B3LYP	0.042188	9259.182
$\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$	PBEPBE	-0.00075	-164.606

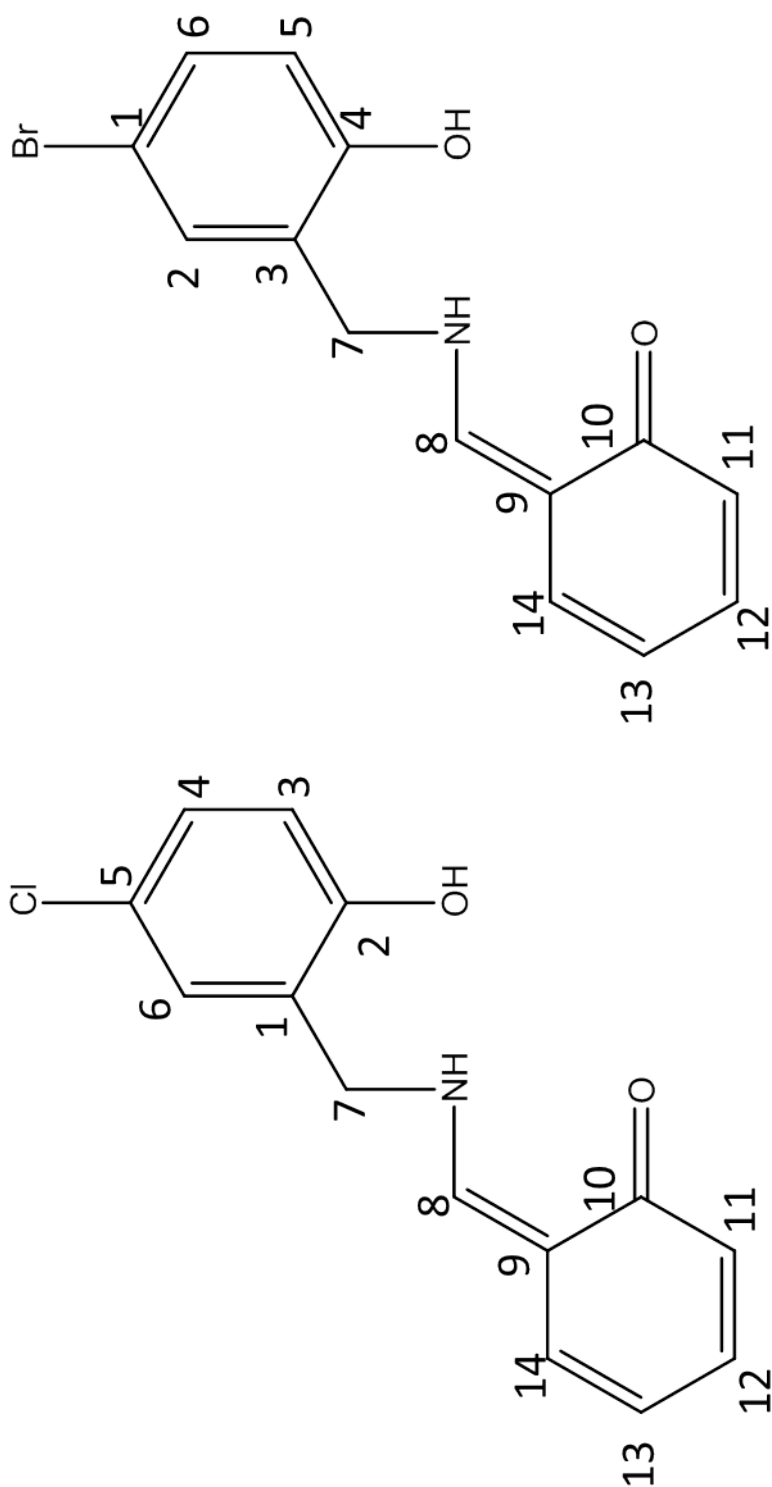


Fig.5-1-1 Molecular structure of ligands.

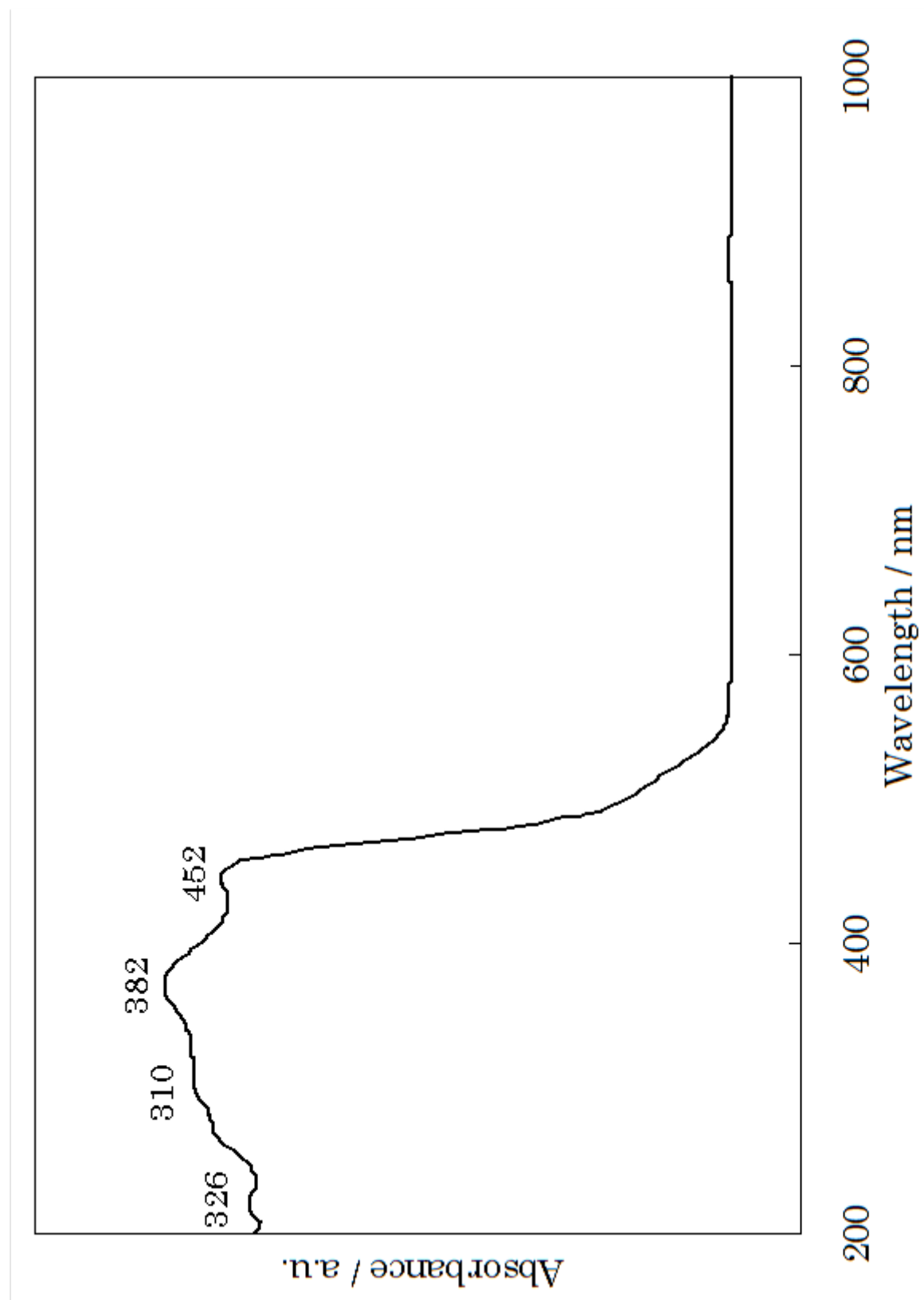


Fig. 5.1-2 Diffuse reflectance spectrum of H₂scba

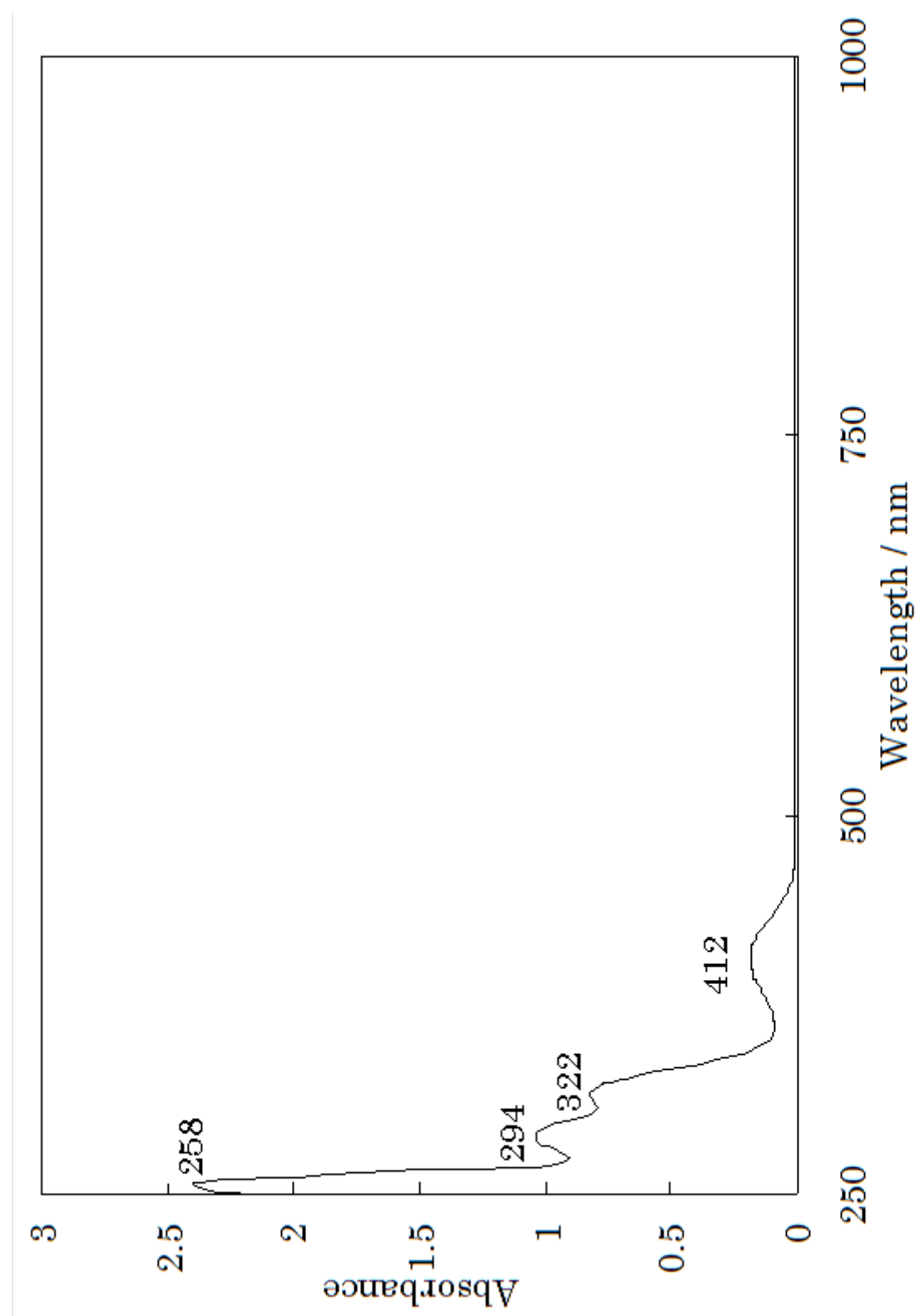
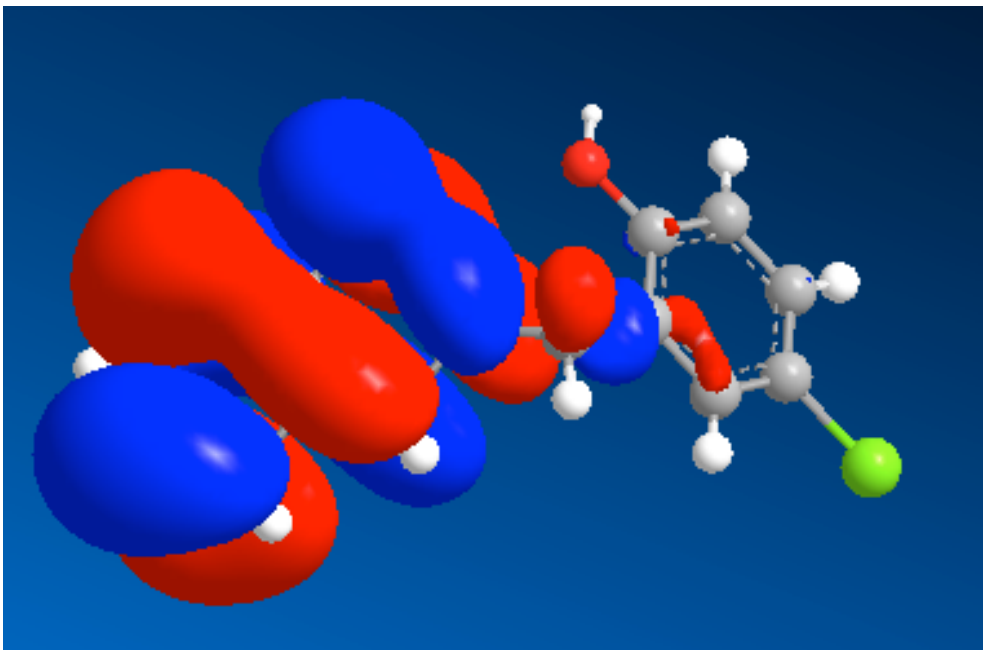


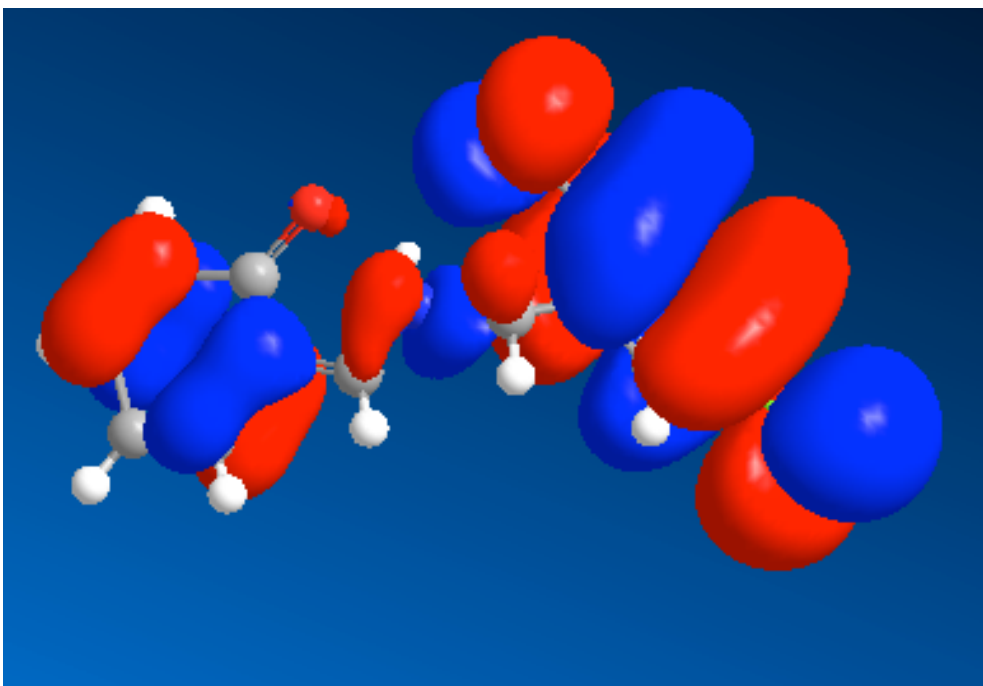
Fig. 5·1·3 Absorbing spectrum of H₂scba

Table 5-1 Comparison of the bond length of two ligands.

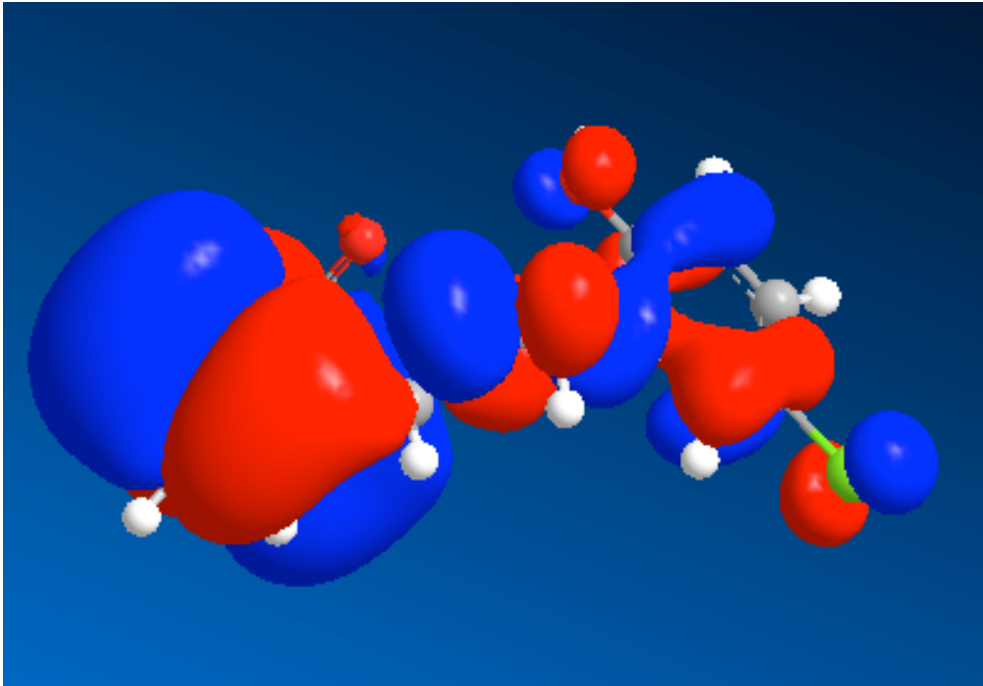
	Cl		Br
C1-C5	1.7438(13)	Br-C 1	1.905(2)
O1-C2	1.3517(15)	O1-C4	1.357(2)
C2-C3	1.3908(17)	C4-C5	1.392(3)
C3-C4	1.3874(18)	C5-C6	1.405(3)
C4-C5	1.3796(18)	C1-C6	1.394(39)
C5-C6	1.3831(17)	C1-C2	1.398(3)
C1-C6	1.3902(17)	C2-C3	1.370(3)
C1-C7	1.5036(17)	C3-C7	1.506(3)
N-C7	1.4654(16)	N-C7	1.473(39)
N-H	0.882(19)	N-H	0.83(2)
C8-C9	1.4251(179)	C8-C9	1.42783)
C9-C10	1.4333(17)	C9-C10	1.436(3)
C10-C11	1.4214(18)	C10-C11	1.424(3)
C11-C12	1.3680(19)	C11-C12	1.374(3)
C12-C13	1.405(12)	C12-C13	1.403(3)
C13-C14	1.3666(19)	C13-C14	1.365(3)
C14-C9	1.4111(17)	C14-C9	1.416(3)
O2-C10	1.2905(15)	O2-C10	1.296(3)
N-C8	1.2910(16)	N-C8	1.296(3)
N-C7	1.4654(16)	N-C7	1.473(3)



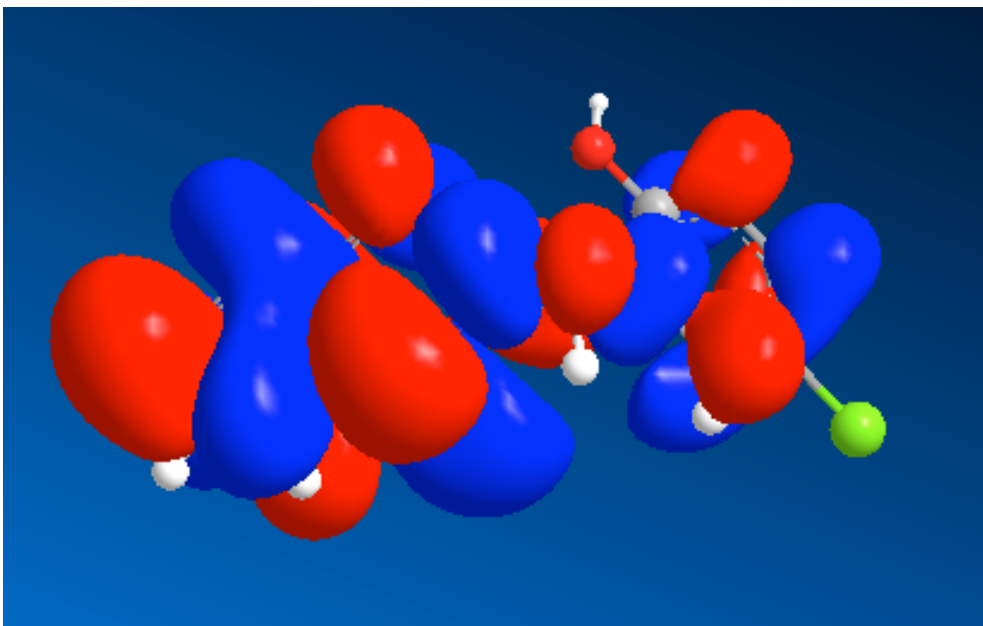
1)HOMO



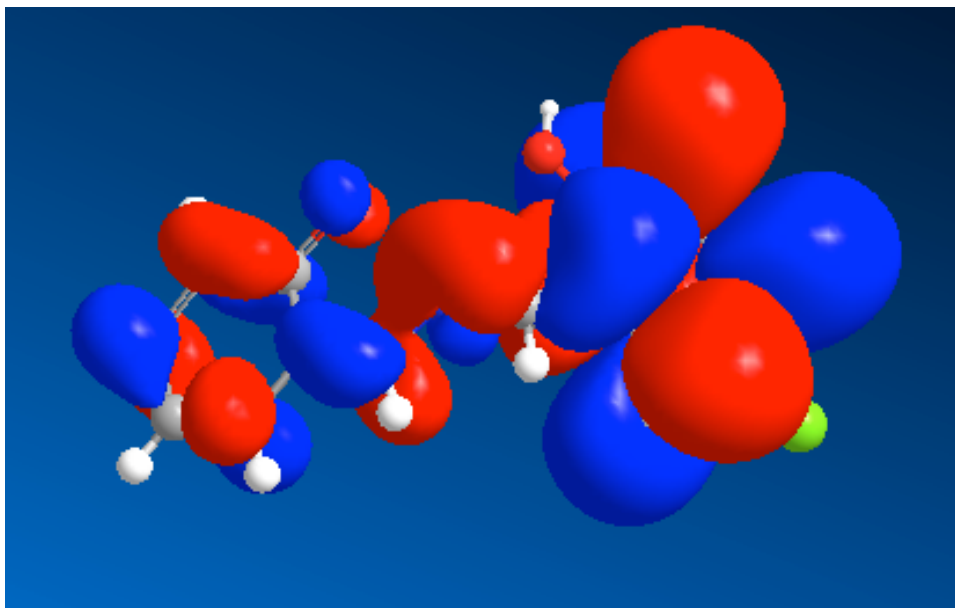
2)HOMO-2



3)HOMO-3



4)LUMO



5)LUMO+1

Fig.5-1 Molecular orbital distribution of ligand (H₂scba).1)HOMO 2)HOMO-2 3)HOMO-2
4)LUMO 5)LUMO+1

Table 5-2-1 Crystal data and structure refinement for
[Cu₂(sbba)₂(dmsO)₂] • dmsO

Complex	[Cu ₂ (sbba) ₂ (dmsO) ₂] • dmsO
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₂ Br ₂ Cu ₂ N ₂ O ₆ S ₂
<i>F</i> . <i>W</i> .	1047.87
<i>T</i>	90 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	15.755(3) Å
<i>b</i>	8.3932(16) Å
<i>c</i>	16.994(3) Å
β	111.547(3)°
<i>V</i>	2090.2(7) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.665 g/cm ³
μ (Mo K α)	3.180 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1060
Crystal size	0.41 x 0.25 x 0.04 mm ³
No. of reflections collected	12136
No. of independent reflections	4759 [<i>R</i> (int) = 0.0288]
θ range for data collection	1.51 to 28.41°
Data / restraints / parameters	4759 / 0 / 244
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.953
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0305, <i>wR</i> 2 = 0.0612
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0505, <i>wR</i> 2 = 0.0649

Table 5-2-2 Crystal data and structure refinement for

[Cu₂(nsbba)₂(dmsO)₂] • 1.5dmsO

Complex	[Cu ₂ (nsbba) ₂ (dmsO) ₂] • 1.5dmsO
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₀ Br ₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₀ S ₂
<i>F</i> . <i>W</i> .	981.62
<i>T</i>	90 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	8.6694(15) Å
<i>b</i>	23.254(4) Å
<i>c</i>	9.2731(16) Å
β	107.037(3)°
<i>V</i>	1787.4(5) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.824 g/cm ³
μ (Mo K α)	3.605 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	980
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.04 mm ³
No. of reflections collected	10869
No. of independent reflections	4027 [<i>R</i> (int)=0.0326]
θ range for data collection	1.75 to 28.48°
Data / restraints / parameters	4027 / 0 / 235
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.863
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0323, <i>wR</i> 2 = 0.0609
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0550, <i>wR</i> 2 = 0.0636

Table 5-2-3 Crystal data and structure refinement for
[Cu₂(msbba)₂(dmso)₂] • 0.5dmso

Complex	[Cu ₂ (msbba) ₂ (dmso) ₂] • 0.5dmso
Chemical formula	C ₃₄ H ₃₆ Br ₂ Cu ₂ N ₂ O ₆ S ₂
<i>F.W.</i>	1075.92
<i>T</i>	90 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	14.810(2) Å
<i>b</i>	8.2591(12) Å
<i>c</i>	18.240(3) Å
β	100.461(2)°
<i>V</i>	2194.1(6) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.629 g/cm ³
μ (Mo K α)	3.031 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1092
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.10 mm ³
No. of reflections collected	12985
No. of independent reflections	5071 [<i>R</i> (int)=0.0284]
θ range for data collection	2.27 to 23.48°
Data / restraints / parameters	5071 / 0 / 253
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.939
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0281, <i>wR</i> 2 = 0.0665
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0368, <i>wR</i> 2 = 0.0680

Table 5-2-4 Crystal data and structure refinement for
[Cu₂(scba)₂(dmsO)₂] • 2.5dmsO

Complex	[Cu ₂ (scba) ₂ (dmsO) ₂] • 2.5dmsO
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ O ₆ S ₂
<i>F</i> . <i>W</i> .	802.7454
<i>T</i>	90 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	15.697(4) Å
<i>b</i>	8.432(2) Å
<i>c</i>	16.869(4) Å
β	111.759(5)°
<i>V</i>	2073.6(9) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.536 g/cm ³
μ (Mo K α)	1.407 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	988
Crystal size	0.25 x 0.23 x 0.02 mm ³
No. of reflections collected	12386
No. of independent reflections	4804 [<i>R</i> (int)=0.0916]
Θ range for data collection	1.51 to 28.26°
Data / restraints / parameters	4804 / 0 / 244
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.843
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0487, <i>wR</i> 2 = 0.0916
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1133, <i>wR</i> 2 = 0.1040

Table 5-2-5 Crystal data and structure refinement for [Cu₂(mscba)₂(dmsO)₂]

Complex	[Cu ₂ (mscba) ₂ (dmsO) ₂]
Chemical formula	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ O ₆ S ₂
<i>F.W.</i>	830.75
<i>T</i>	90 K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i>	8.576(5) Å
<i>b</i>	22.739(1) Å
<i>c</i>	9.164(5) Å
β	105.101(1)°
<i>V</i>	1725.3(2) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.599 g/cm ³
μ (Mo K α)	1.557 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	852
Crystal size	0.55 x 0.30 x 0.10 mm ³
No. of reflections collected	10431
No. of independent reflections	3960 [<i>R</i> (int)=0.0664]
θ range for data collection	1.79 to 28.47°
Data / restraints / parameters	3960 / 0 / 217
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.036
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0637, <i>wR</i> 2 = 0.1549
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0747, <i>wR</i> 2 = 0.1602

Table 5-2-6 Selected bond lengths and angles of copper complexes

	Cu₂(sbba)₂ (dmsO)₂	Cu₂(nsbba)₂ (dmsO)₂	Cu₂(msbba)₂ (dmsO)₂	Cu₂(scba)₂ (dmsO)₂	Cu₂(mscba)₂ (dmsO)₂
Cu1...Cu1'	3.086(1) Å	3.063(1) Å	3.093(1) Å	3.093(1) Å	3.071(2) Å
Cu1-O1	1.895(2) Å	1.902(2) Å	1.896(2) Å	1.903(3) Å	1.882(3) Å
Cu1-O2	1.963(2)	1.961(2)	1.967(2)	1.965(3)	1.963(3)
Cu1-O2'	1.988(2)	1.996(2)	1.993(2)	2.005(3)	1.993(3)
Cu1-O3	2.387(2)	2.407(2)	2.372(2)	2.395(3)	2.412(3)
Cu1-N1	1.914(2)	1.923(2)	1.920(2)	1.918(3)	1.925(3)
N1-Cu1-O2	170.26(8)°	172.09(9)°	169.41(7)°	170.72(12)°	171.33(1)°
O1-Cu1-O2'	157.42(7)	158.50(9)	157.34(6)	157.29(12)	158.86(1)

Table 5-2-7 Results of simulation for copper complexes and comparison with experimental dates

	energy difference of state/hartree	$J(\text{calculated})$ / cm^{-1}	$2J(\text{mesurement})$ / cm^{-1}
$[\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot \text{dmsO}$	-0.00075	-164.606	-512
$[\text{Cu}_2(\text{nsbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 1.5\text{dmsO}$	-0.00039	-85.595	-386
$[\text{Cu}_2(\text{scba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 2.5\text{dmsO}$	-0.00051	-112.59	-432

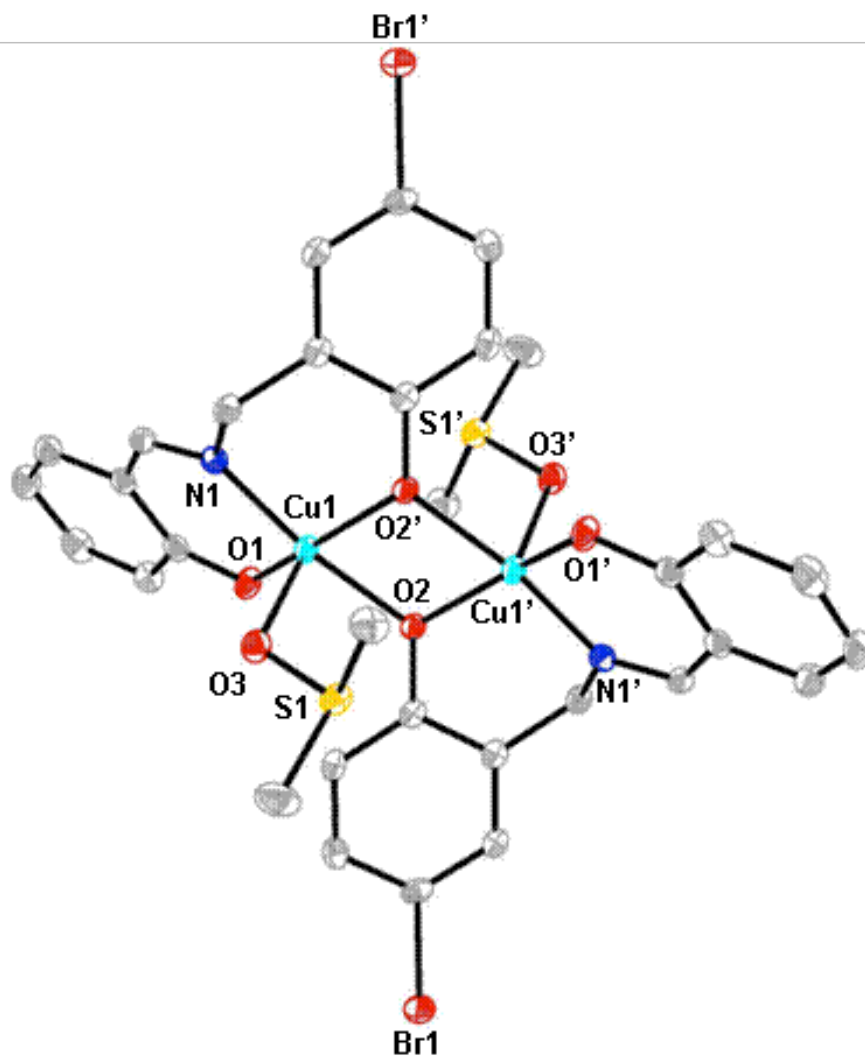


Fig.5-2-1 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmso})_2] \cdot \text{dmso}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

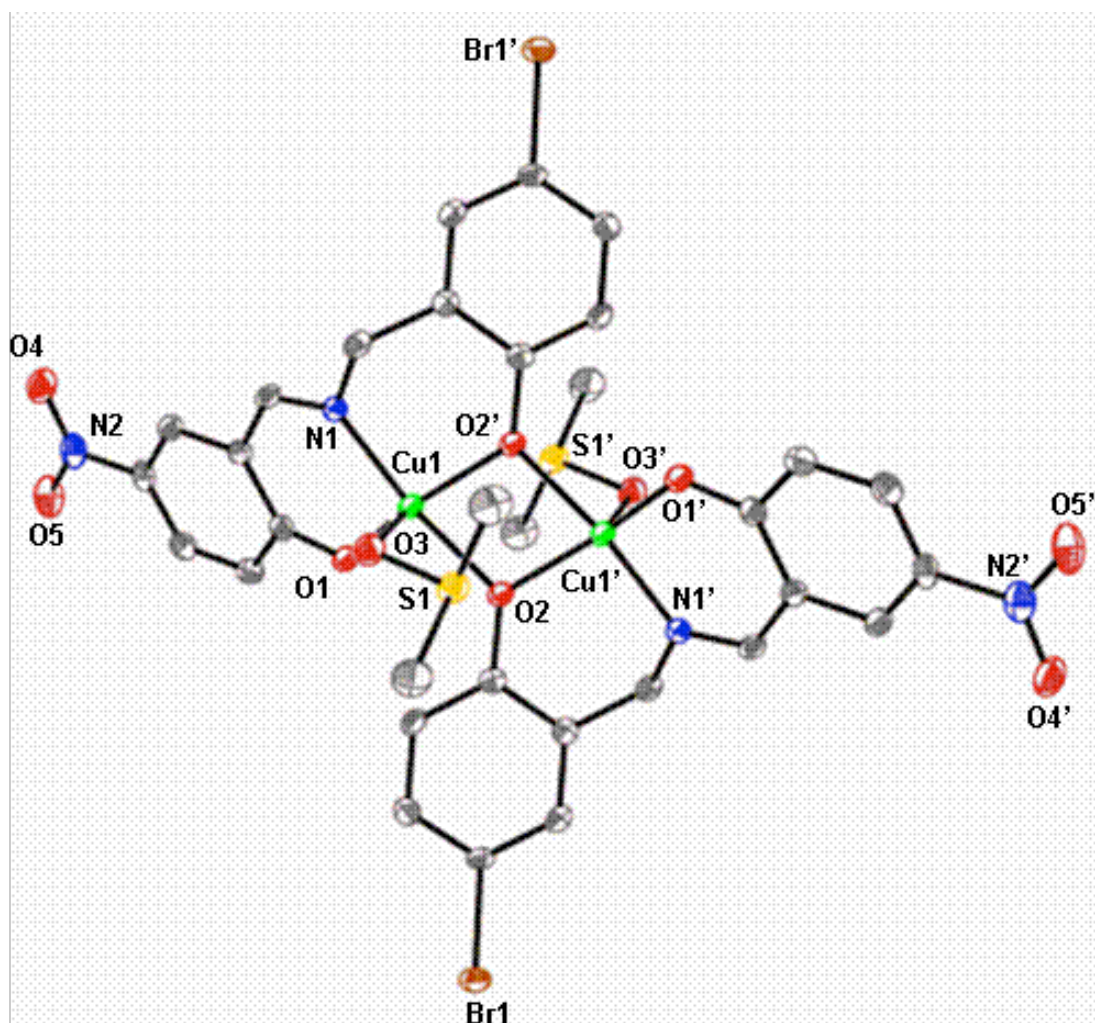


Fig.5-2-2 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Cu}_2(\text{nsbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 1.5\text{dmsO}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

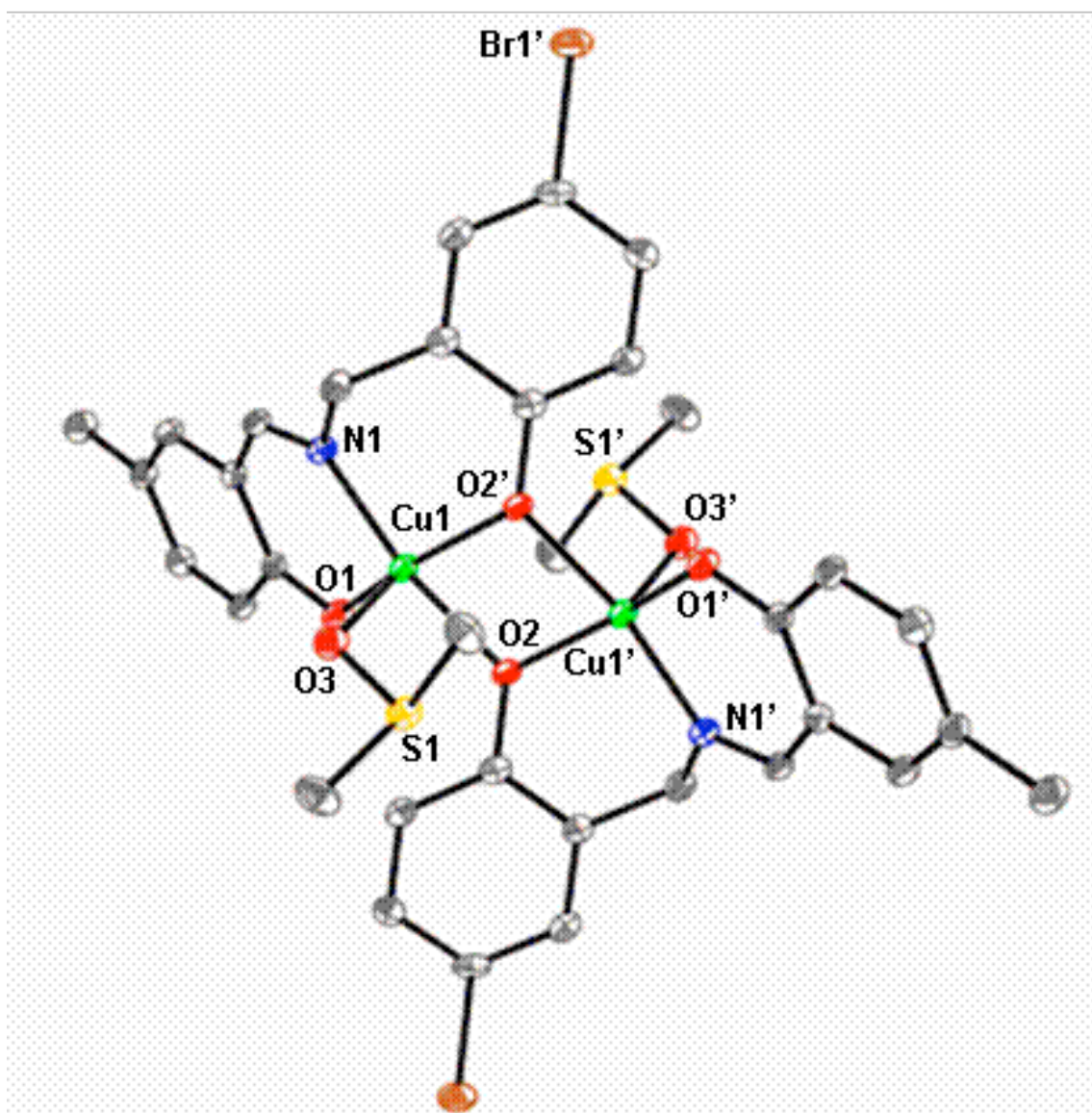


Fig.5-2-3 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Cu}_2(\text{msbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 0.5\text{dmsO}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

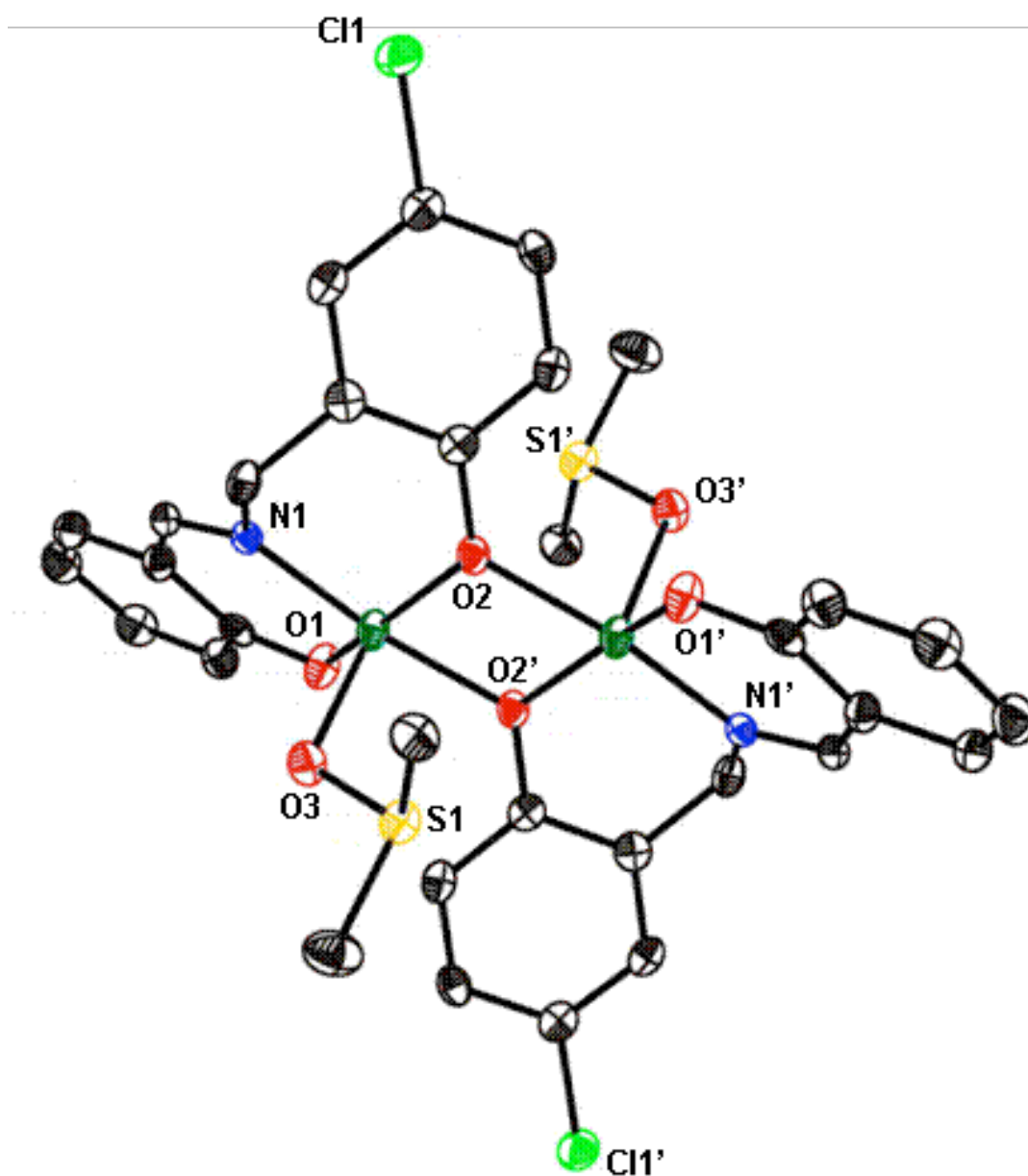


Fig.5-2-4 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Cu}_2(\text{scba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 2.5\text{dmsO}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

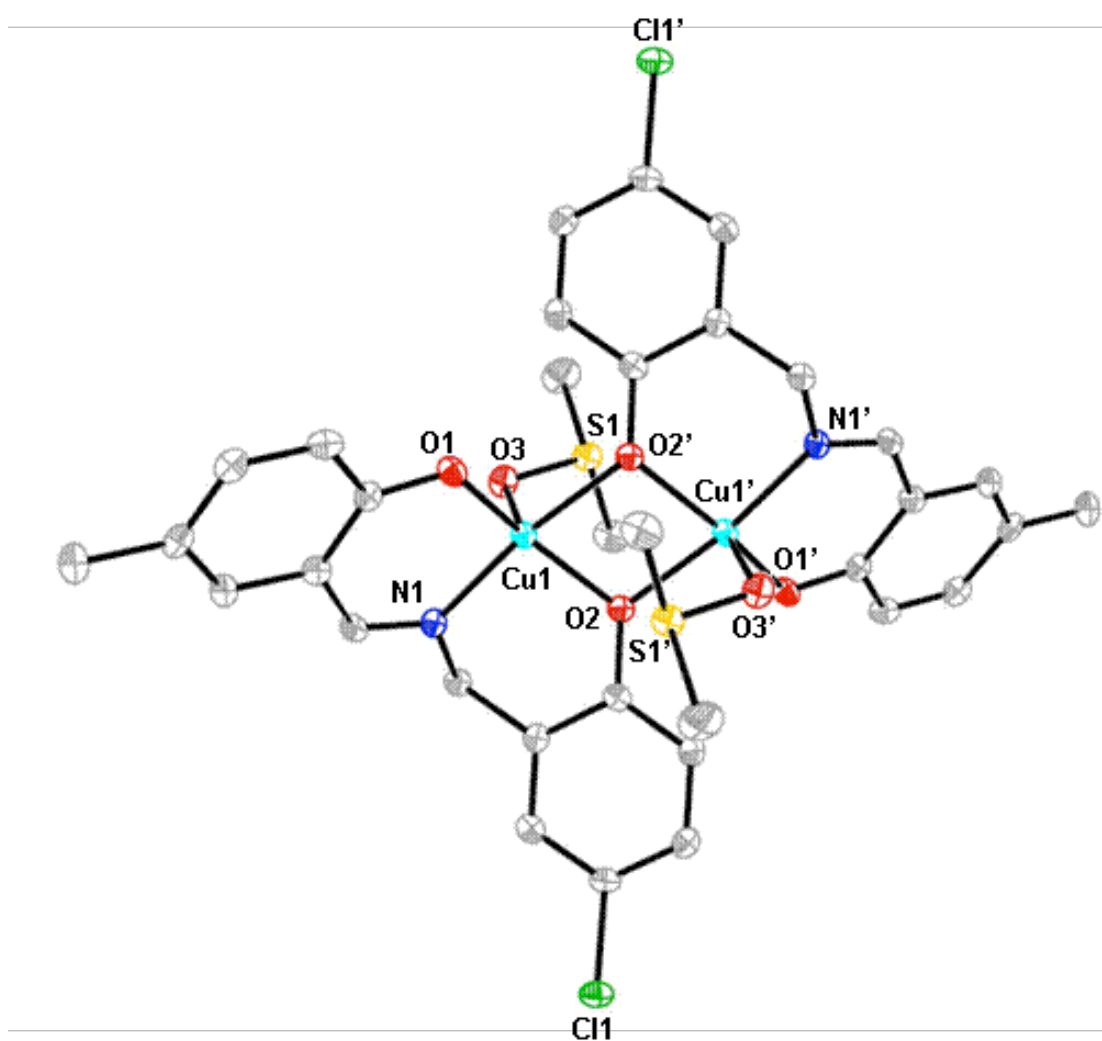


Fig.5-2-5 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Cu}_2(\text{mscba})_2(\text{dmsO})_2]$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

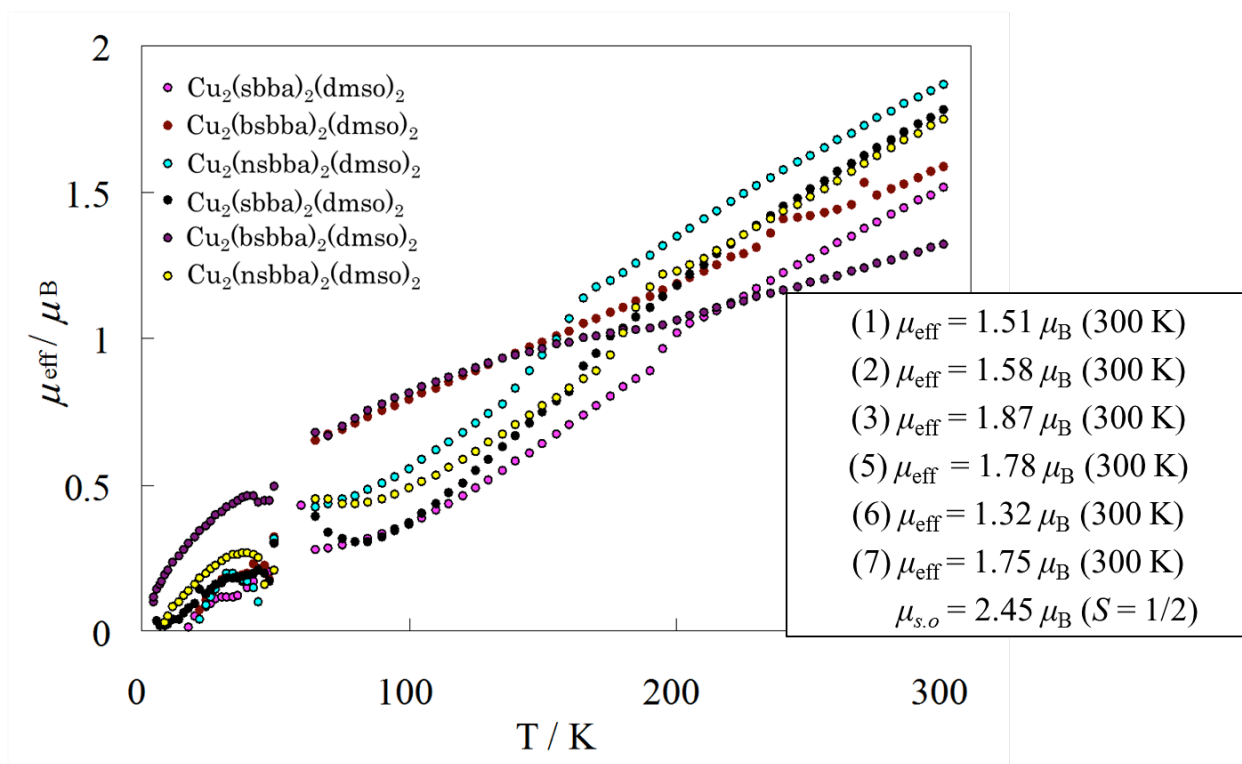


Fig.5-2-6 Temperature dependence of effective magnetic moments of copper complexes.

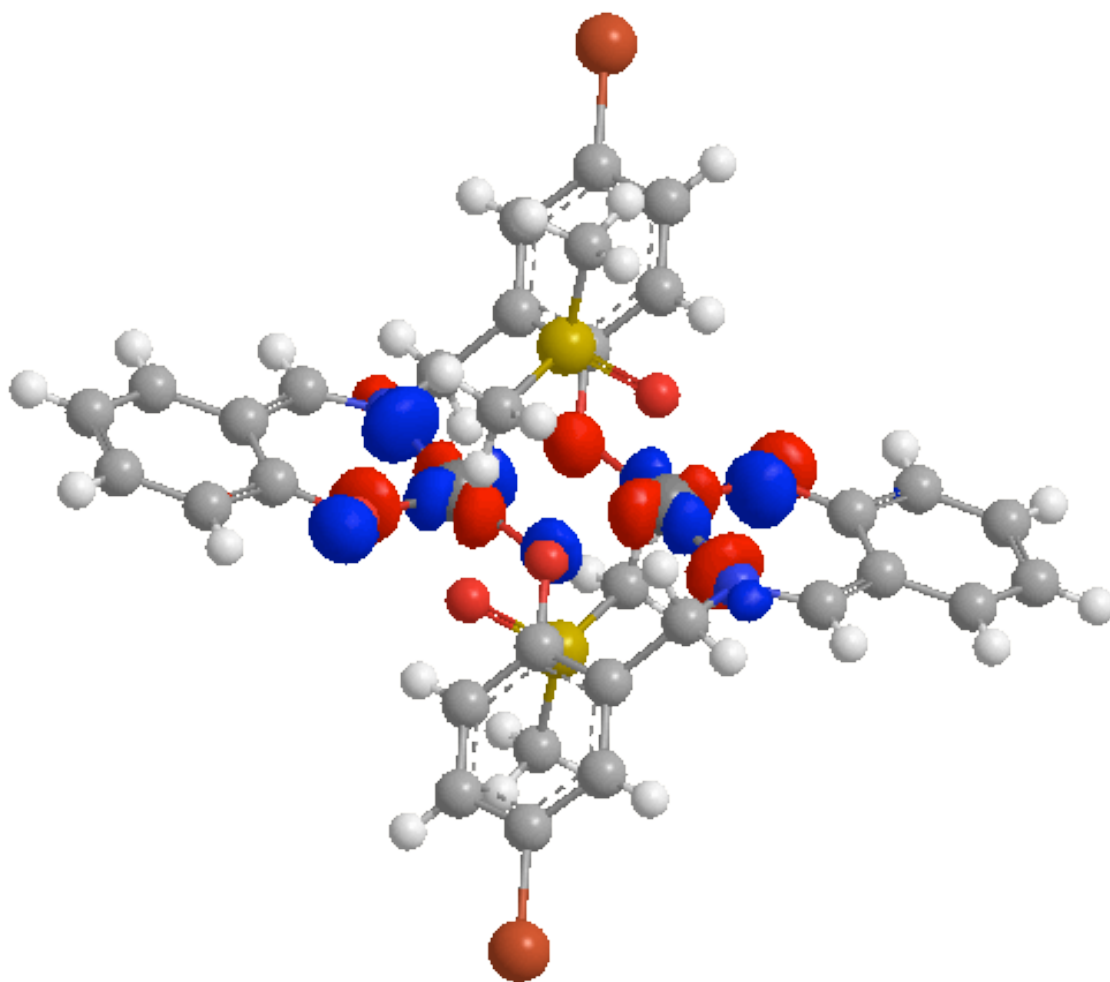


Fig.5-2-7 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Cu}_2(\text{sbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot \text{dmsO}$.
Solvent molecules are omitted for clarity.

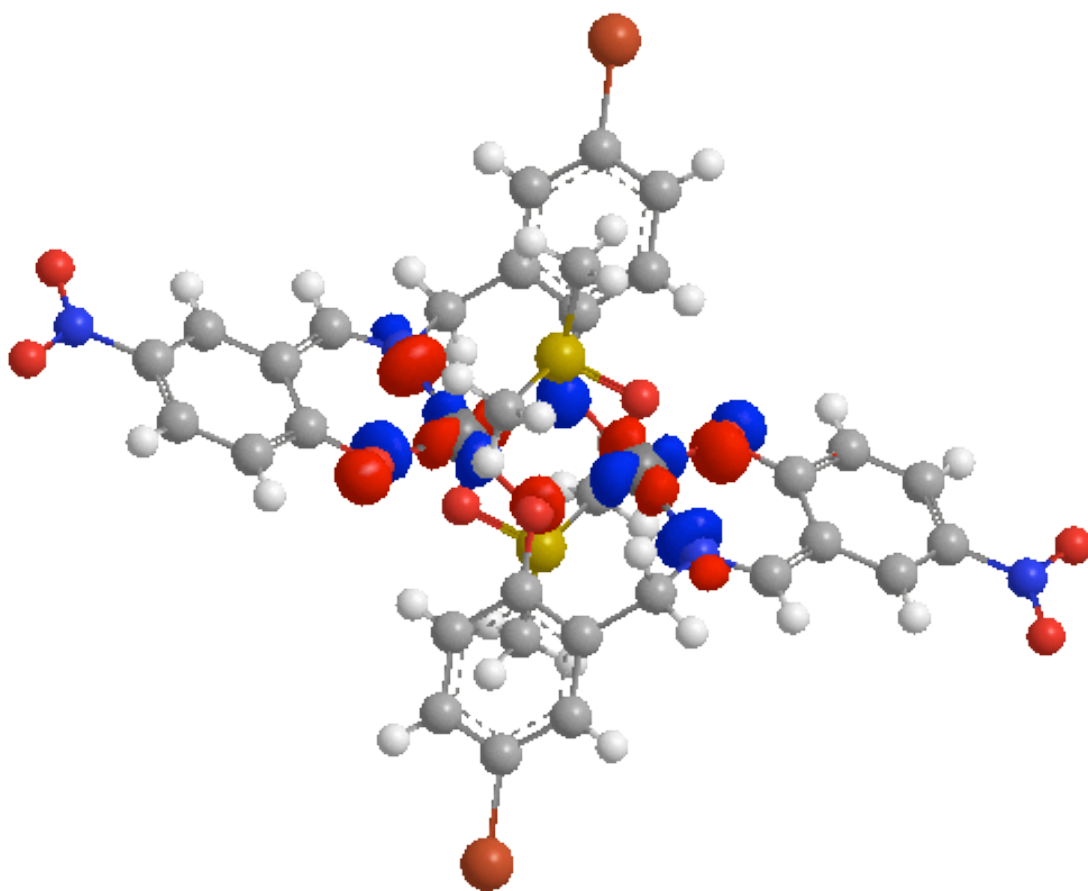


Fig.5-2-8 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Cu}_2(\text{nsbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 1.5\text{dmsO}$.
Solvent molecules are omitted for clarity.

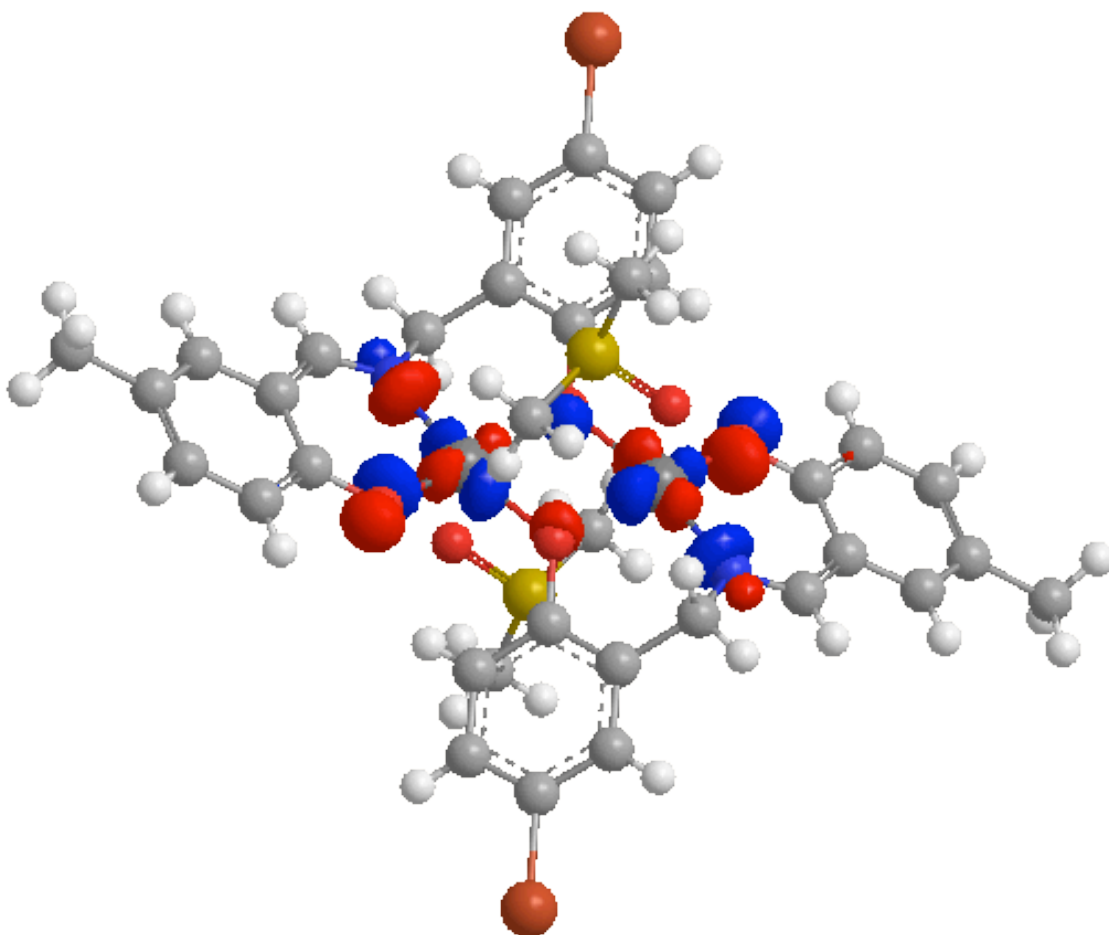


Fig.5-2-9 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Cu}_2(\text{msbba})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 0.5\text{dmsO}$.
Solvent molecules are omitted for clarity.

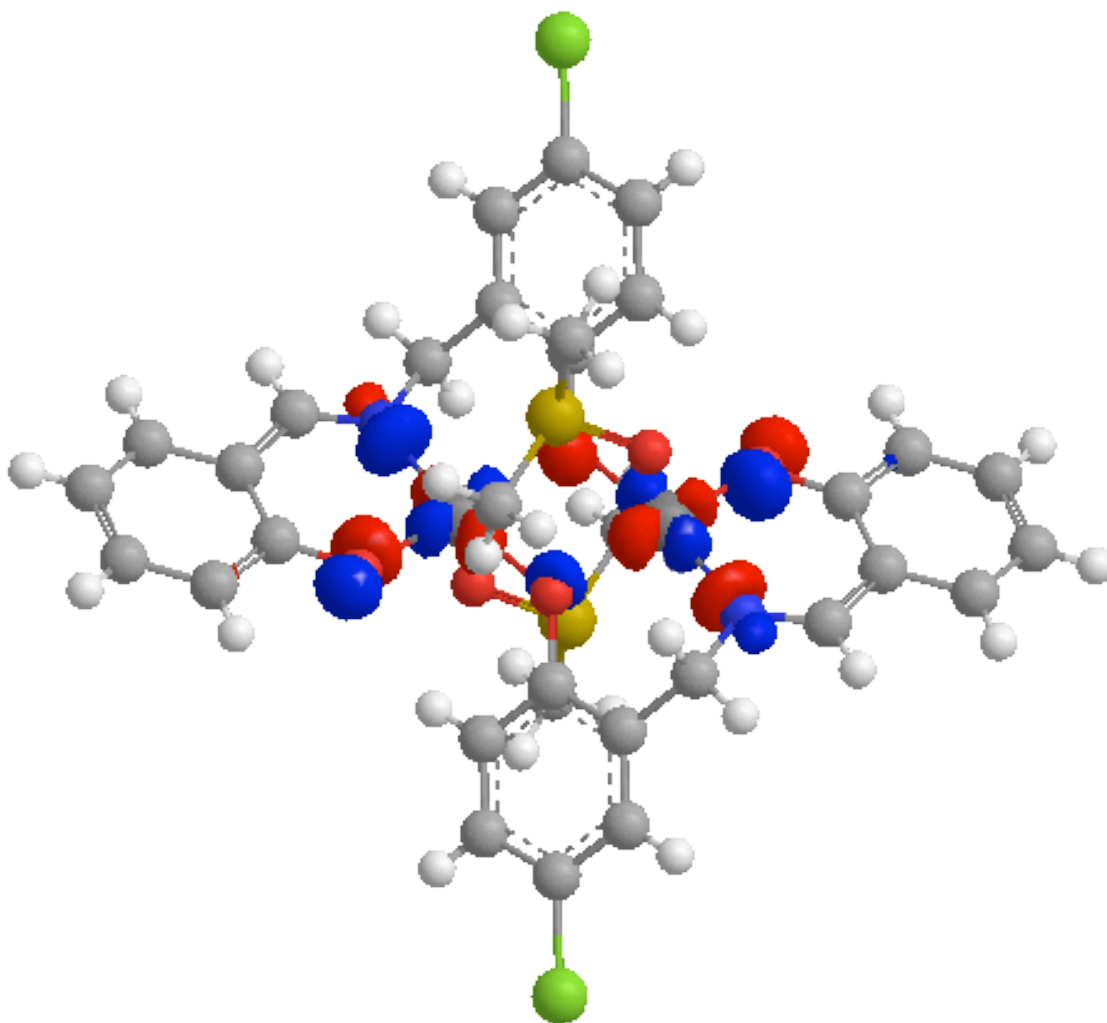


Fig.5-2-10 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Cu}_2(\text{scba})_2(\text{dmsc})_2] \cdot 2.5\text{dmsc}$
Solvent molecules are omitted for clarity.

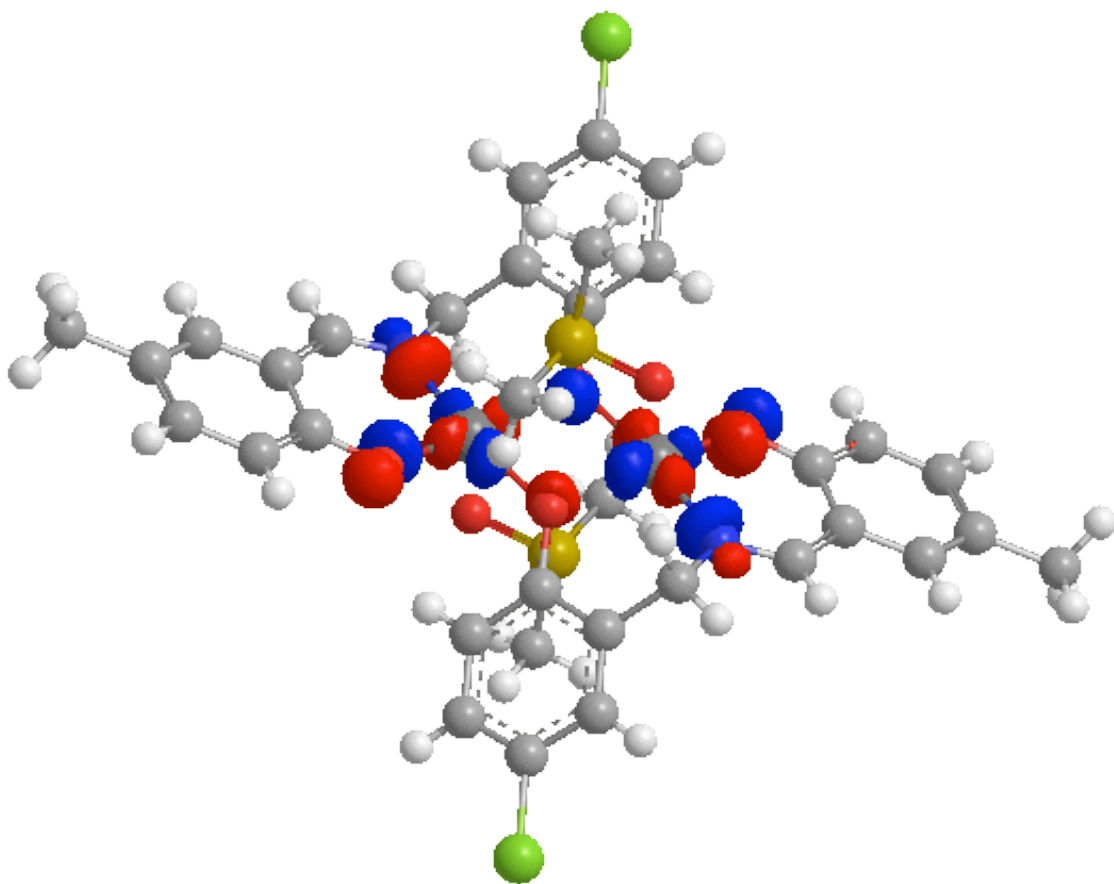


Fig.5-2-11 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Cu}_2(\text{mscba})_2(\text{dmsO})_2]$

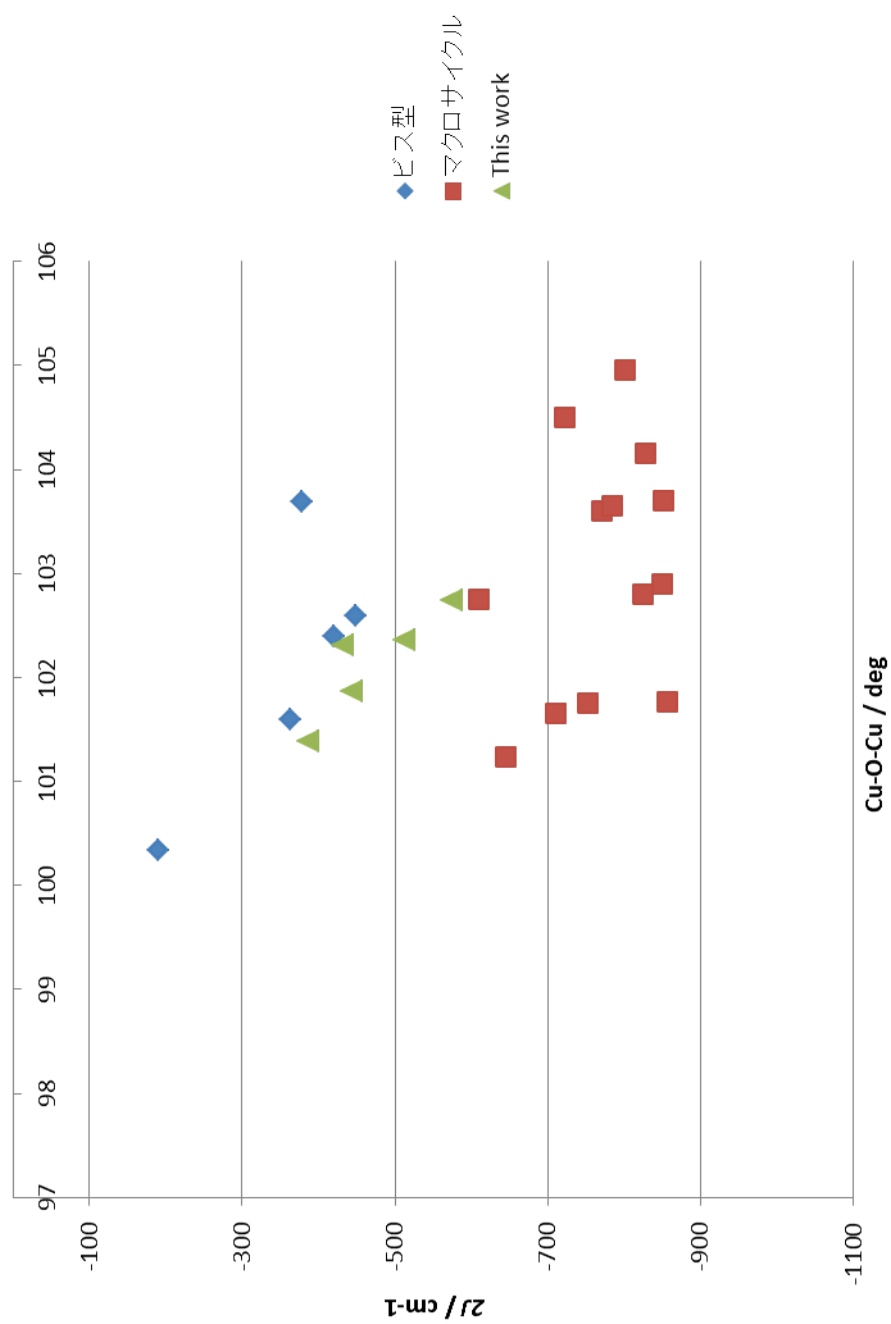


Fig.5-2-12 Plot of the exchange integral ($2J$) versus the Cu-O-Cu angle in the di- μ -phenoxido-bridged copper(II) complexes.

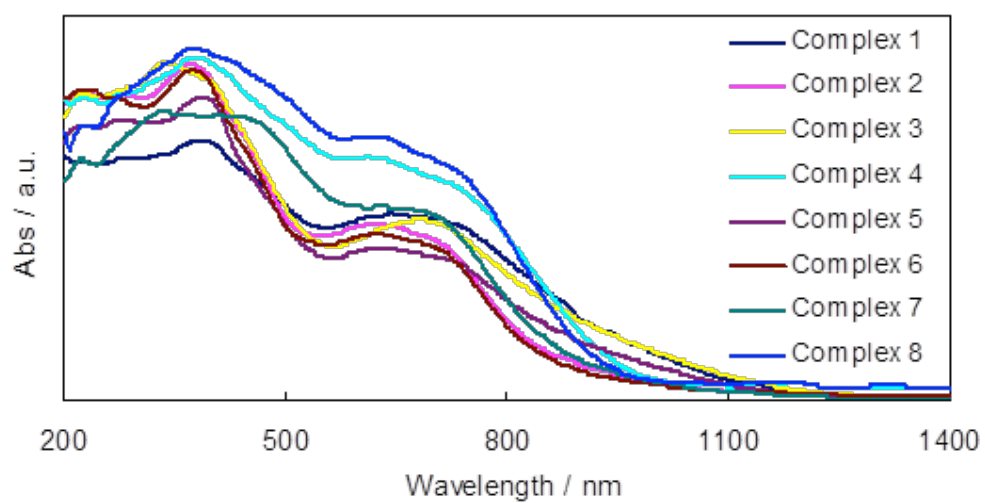


Fig.5-2-13 Diffused reflectance spectra of the present complexes.

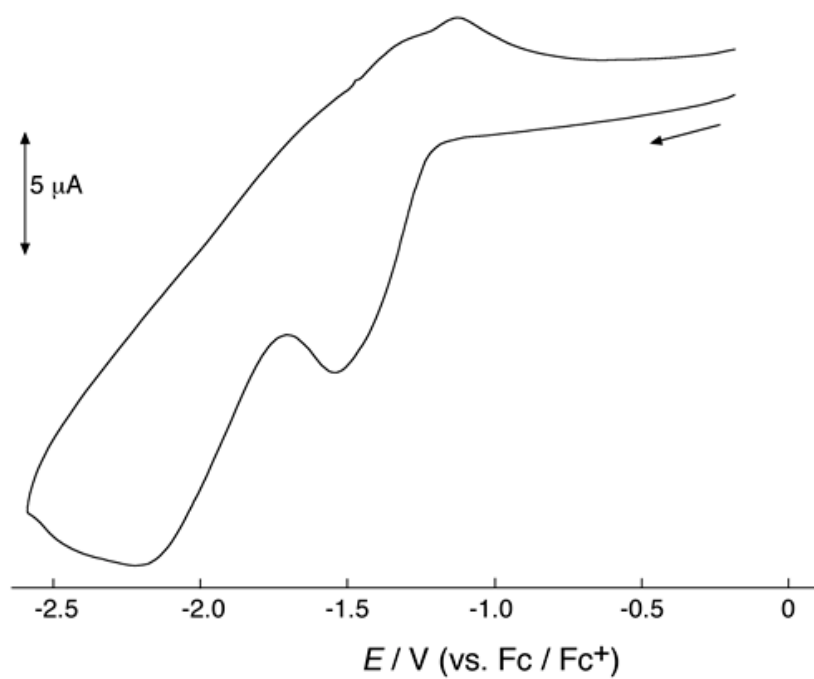


Fig.5-2-14 Cyclic voltammogram of **1** in THF ($[1] = 1 \times 10^{-4}$ M; $[n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4] = 0.1$ M; scan rate = 100 mV s^{-1}).

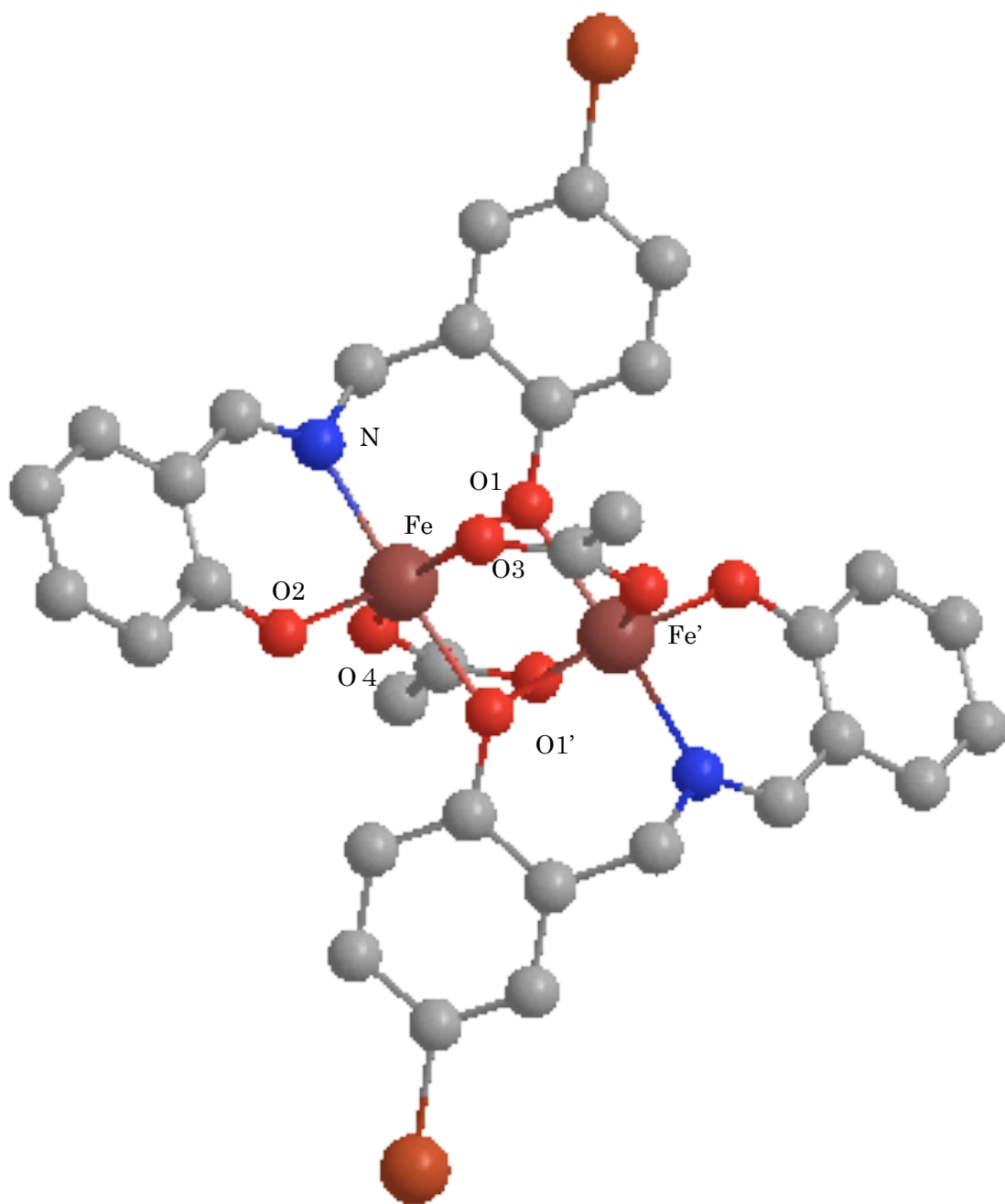


Fig.5-3-1 Molecular structure of $\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

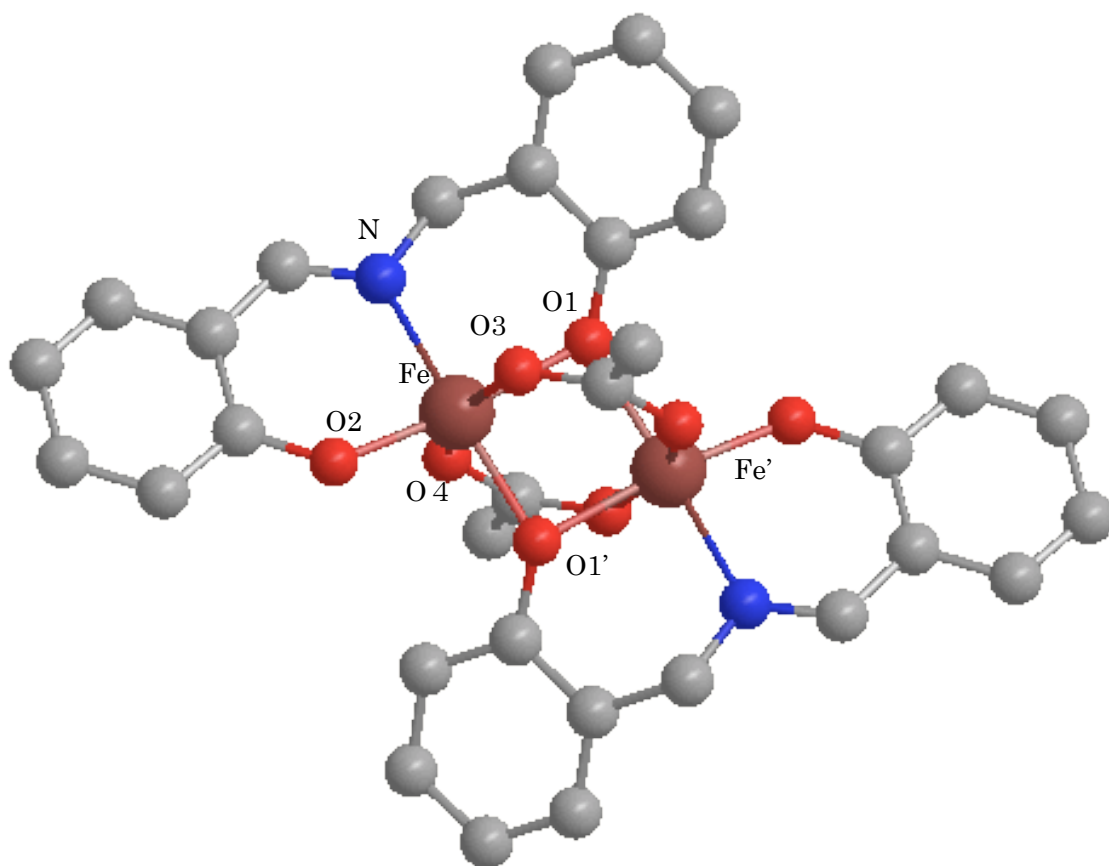


Fig.5-3-3 Molecular structure of $[\text{Fe}_2(\text{sba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

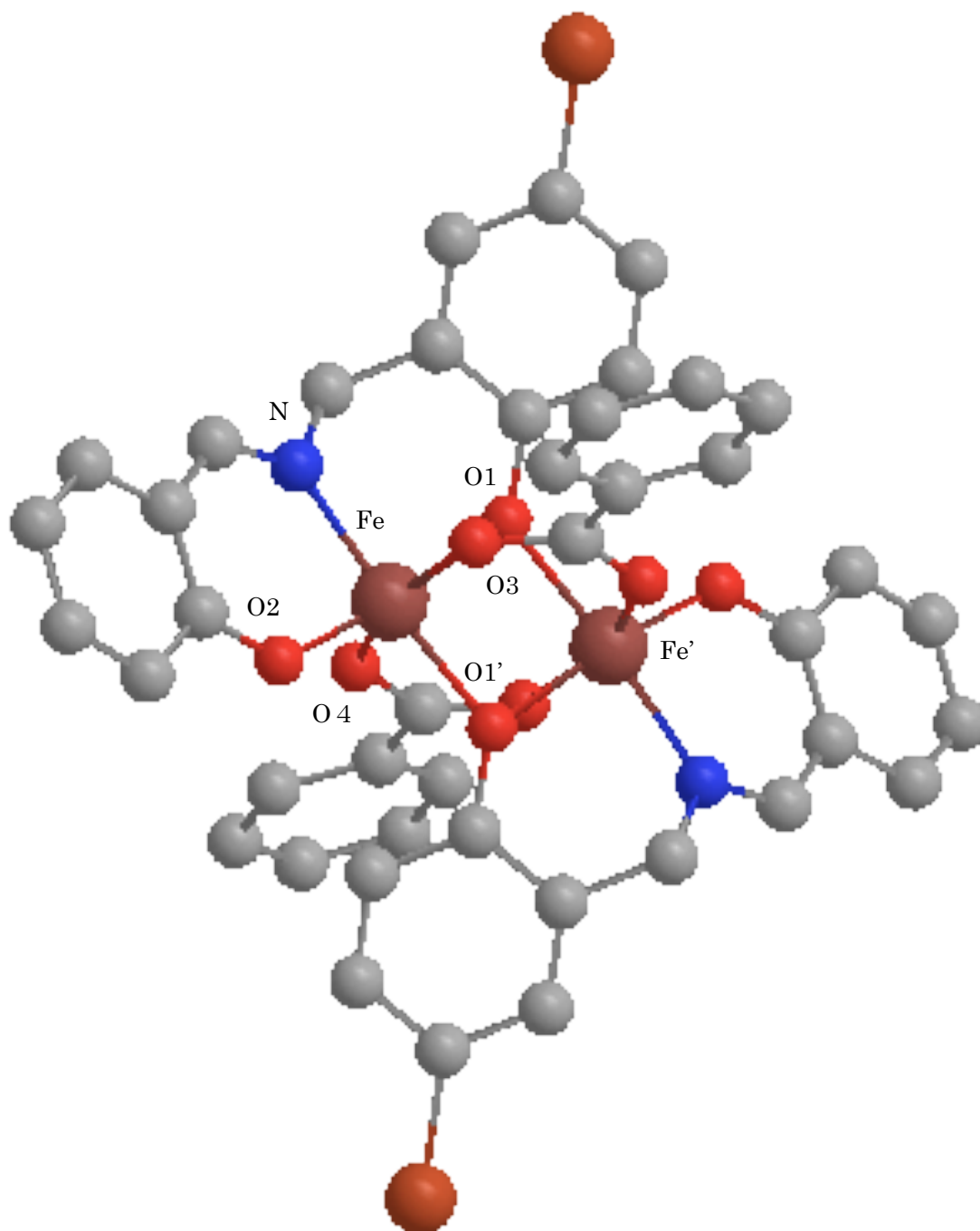


Fig.5-3-4 Molecular structure of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

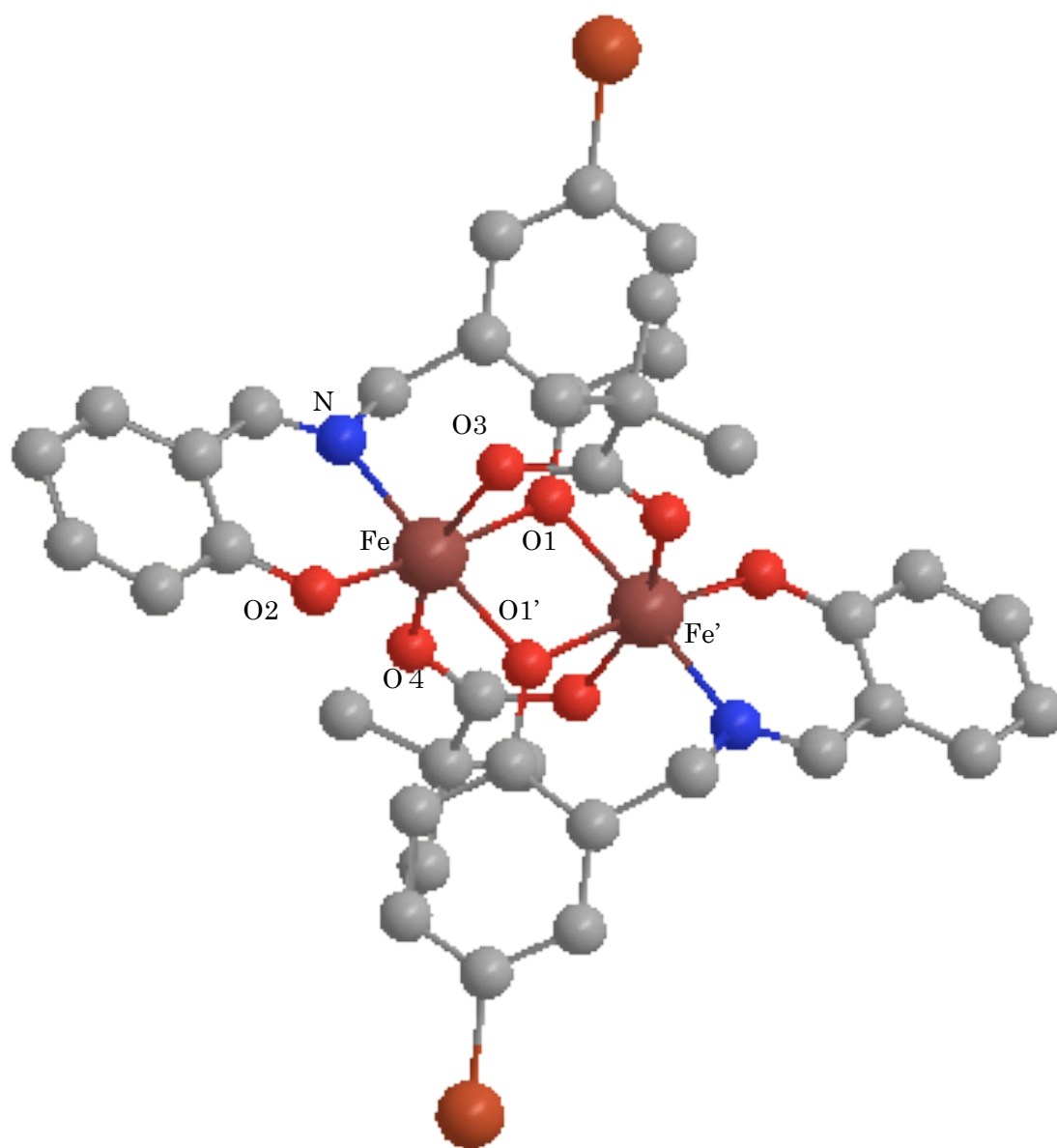


Fig.5-3-5 Molecular structure of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2 (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

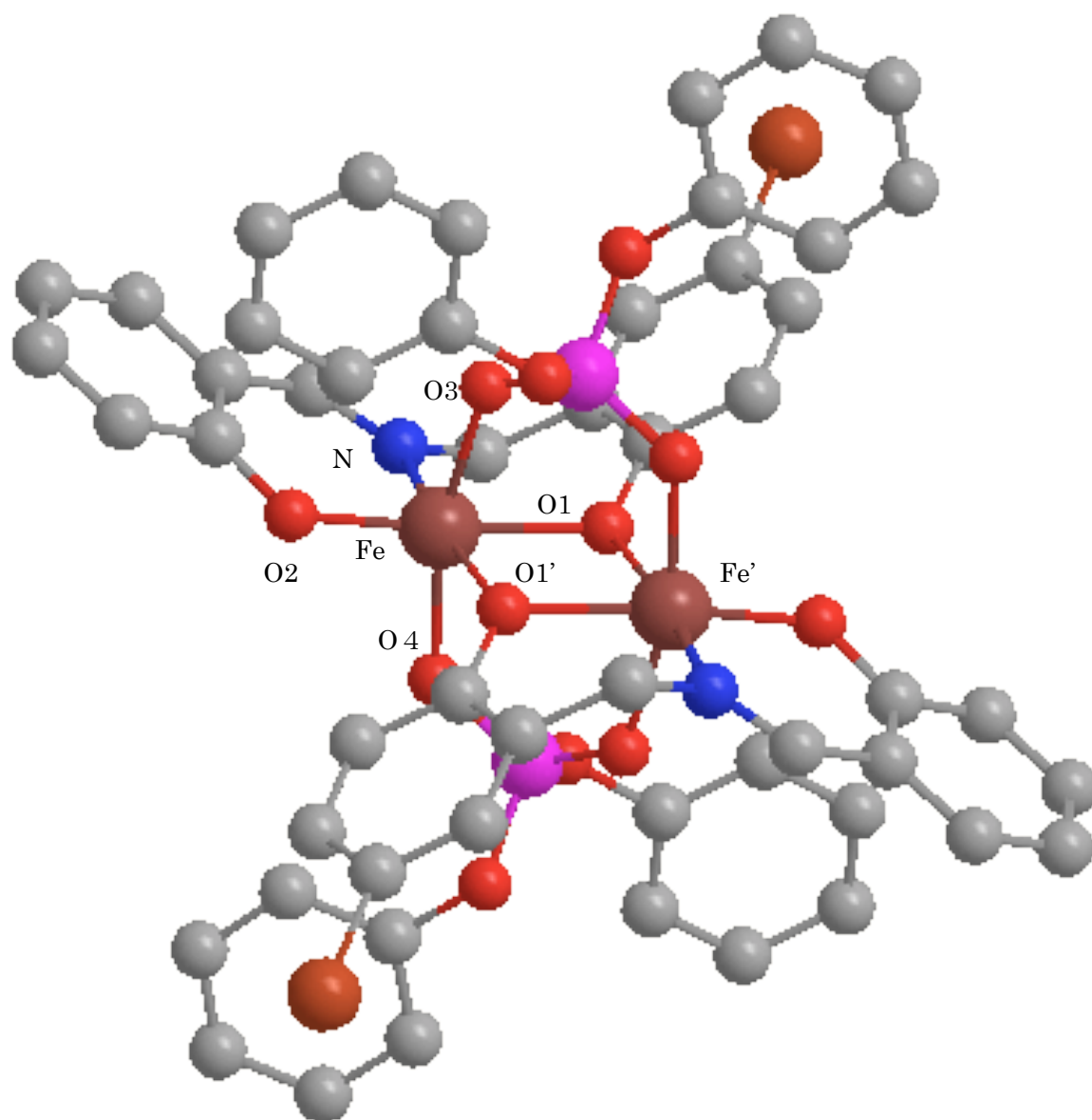


Fig.5-3-6 Molecular structure of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

Table 5-3-1 Selected bond lengths and angles of iron complexes

	Fe-O-Fe/ $^{\circ}$	Fe-O1/ \AA	Fe-O1'/ \AA	Fe-O2/ \AA	Fe-O3/ \AA	Fe-O4/ \AA	Fe-N/ \AA
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	91.5(1)	2.108(3)	2.021(3)	1.886(3)	2.039(3)	2.056(3)	2.083(4)
$[\text{Fe}_2(\text{scba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	91.7(1)	2.103(3)2.	2.021(3)	1.883(3)	2.037(2)	2.053(2)	2.089(4)
$[\text{Fe}_2(\text{sba})_2(\text{OAc})_2]$ 99	90.9(1)	2.093(3)	2.107(2)	1.877(3)	2.060(3)	2.053(3)	2.106(3)
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OBz})_2]$	91.6(3)	2.081(6)	2.037(6)	1.875(7)	2.044(8)	2.055(8)	2.089(7)
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_2]$	92.3(4)	2.079(10)	2.024(10)	1.873(11)	2.014(11)	2.061(10)	2.095(13)
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	96.4(2)	2.115(5)	2.030(4)	1.877(5)	2.029(5)	2.047(5)	2.076(6)

Table 5-3-2 Comparison of structural and magnetic parameters of iron complexes

	Fe-O-Fe' /°	Fe-O1/Å	Fe-O1'/Å	J/cm ⁻¹	g	μ_{eff} /B.M.
[Fe ₂ (sbbba) ₂ (OAc) ₂] • 2CH ₃ CN	91.5(1)	2,108(3)	2.021(3)	1.90	2.03	6.14
[Fe ₂ (scba) ₂ (OAc) ₂] • 2CH ₃ CN	91.7(1)	2.103(3)	2.021(3)	1.33	1.97	5.95
⁹⁰ [Fe ₂ (sba) ₂ (OAc) ₂]	90.9(1)	2,093(3)	2.107(2)	1.72	1.99	6.01
[Fe ₂ (sbbba) ₂ (OBz) ₂]	91.6(3)	2.081(6)	2.037(6)	1.50	1.98	5.96
[Fe ₂ (sbbba) ₂ (Me ₃ CCOO) ₂]	92.3(4)	2.079(10)	2.024(10)	2.05	1.99	6.06
[Fe ₂ (sbbba) ₂ ((PhO) ₂ PO ₂) ₂] • 2CH ₃ CN	96.4(2)	2.115(5)	2.030(4)	0.24	1.93	5.76

Table 5-3-3 Results of simulation for iron complexes and comparison with experimental dates

	energy difference of Stete / hartree	$J(\text{calculated})$ / cm^{-1}	$2J(\text{observed})$ / cm^{-1}
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	0.078271	1.717851E+04	1.90
$[\text{Fe}_2(\text{scba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	0.076548	1.680021E+04	1.33
$[\text{Fe}_2(\text{sba})_2(\text{OAc})_2]$	0.057376	1.259252E+04	1.72
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OBz})_2]$	0.056496	1.239947E+04	1.50
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_2]$	0.083877	1.840896E+04	2.05
$[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2((\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	0.077707	1.691491E+04	0.24

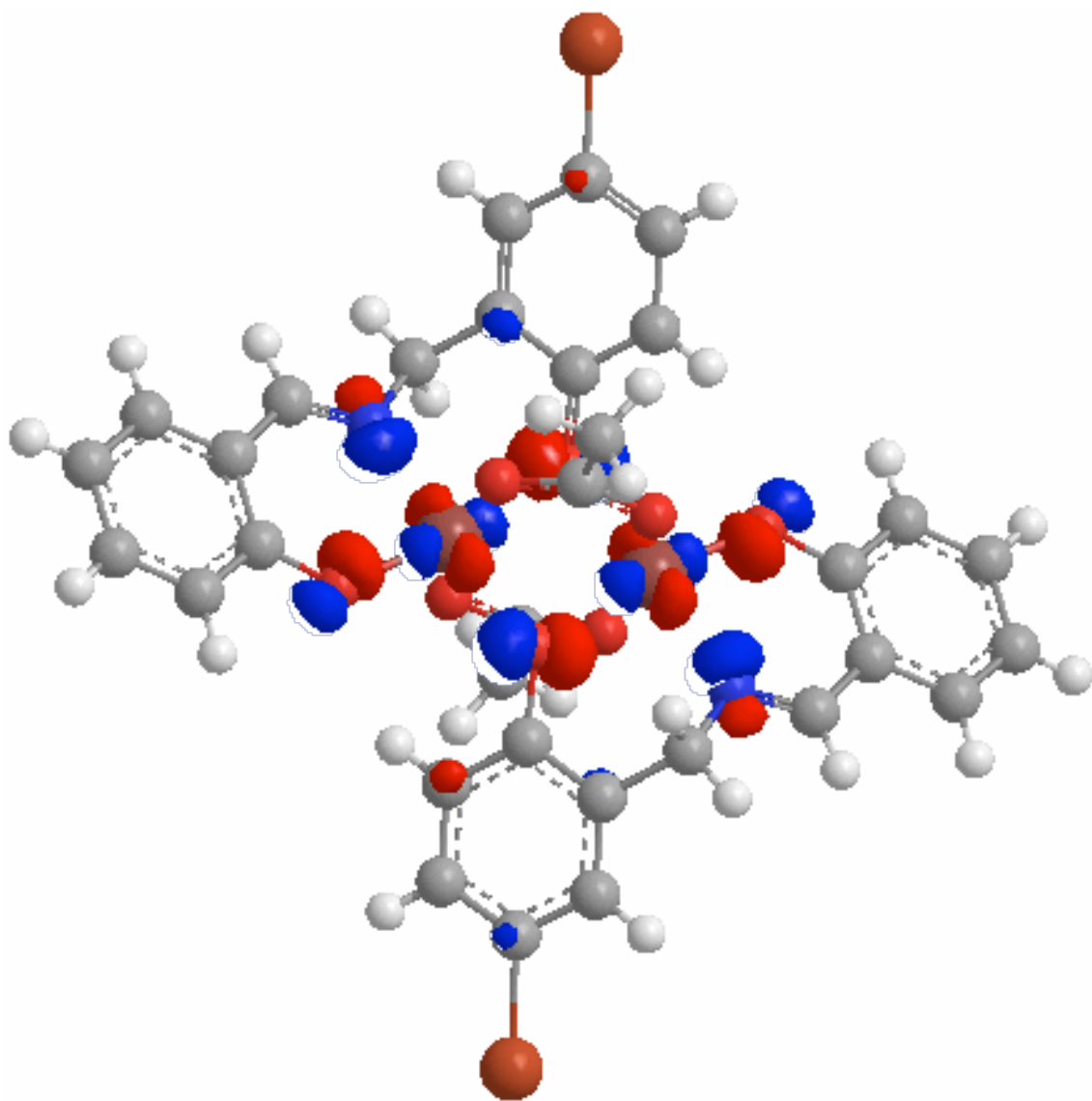


Fig.5-3-7 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.
Solvent molecules are omitted for clarity.

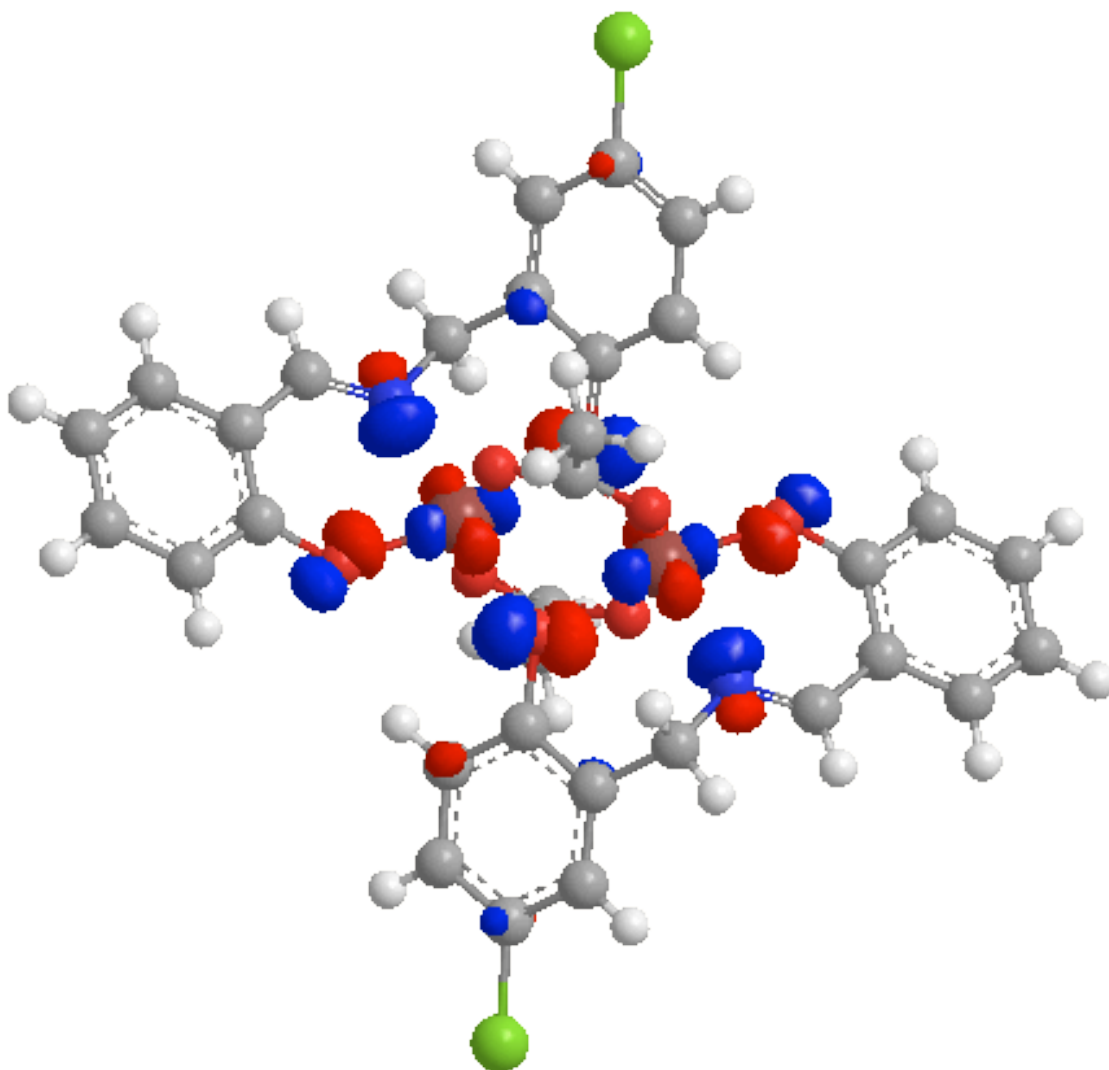


Fig.5-3-8 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{scba})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.
Solvent molecules are omitted for clarity.

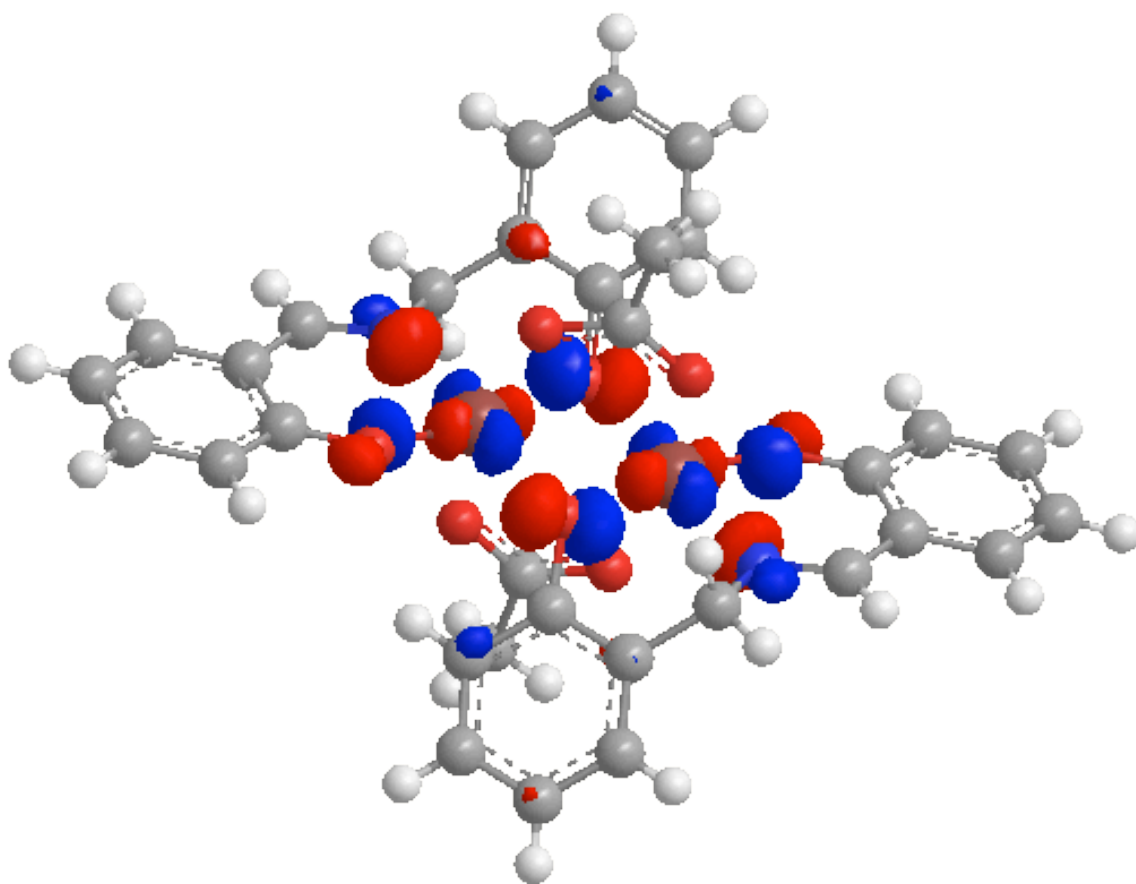


Fig.5-3-9 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{sba})_2(\text{OAc})_2]$

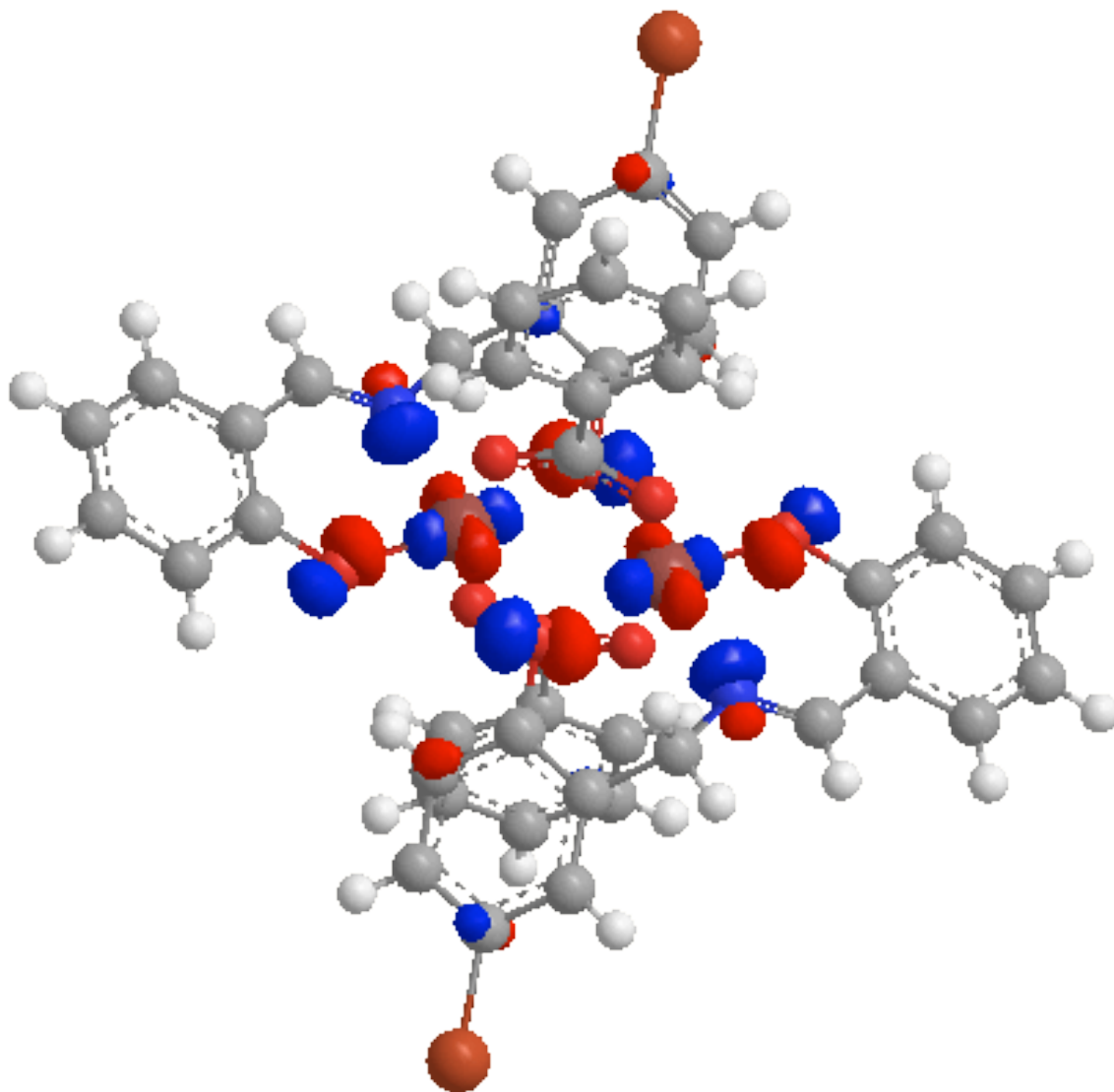


Fig.5-3-10 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{OBz})_2]$

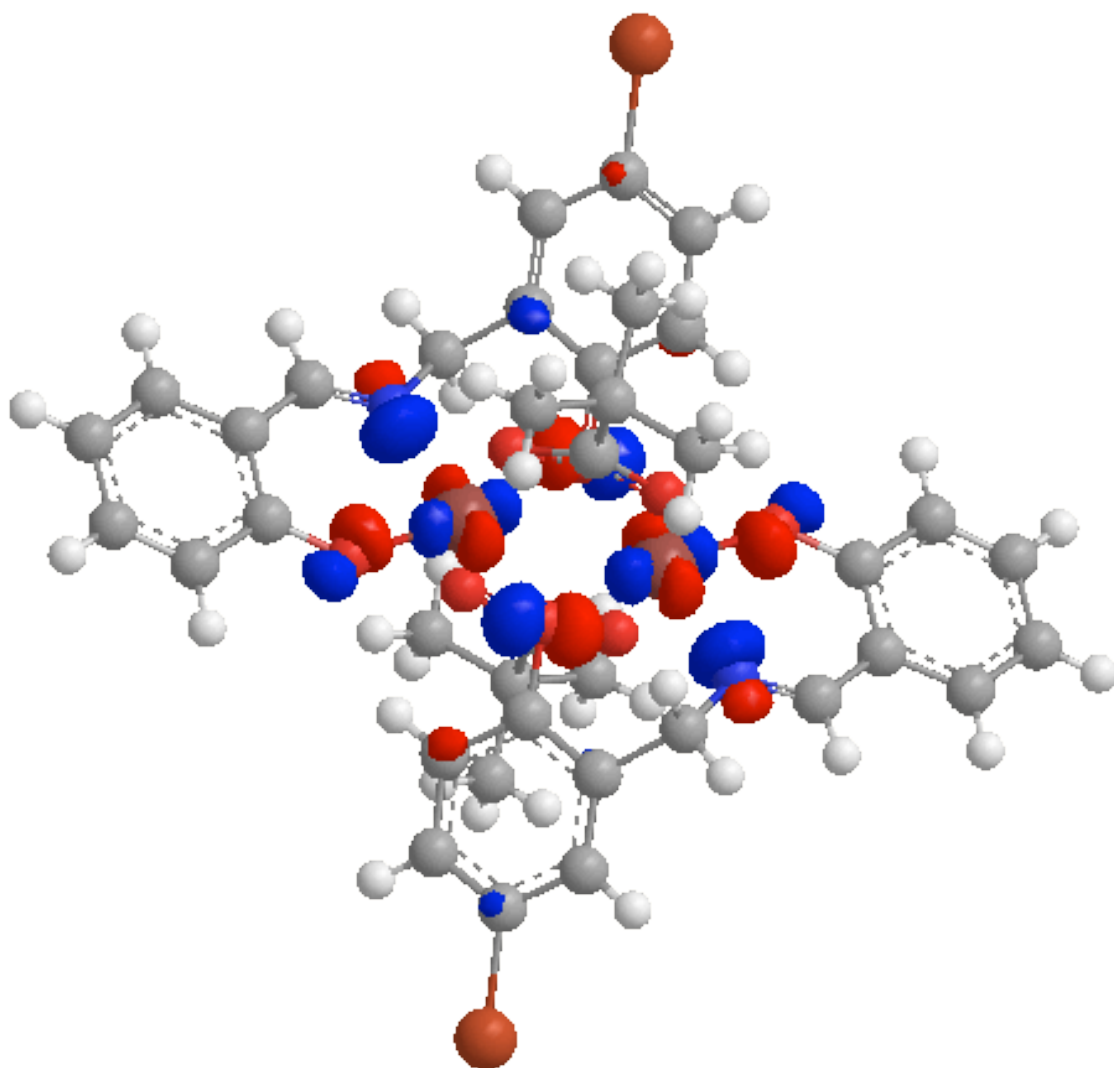


Fig.5-3-11 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2(\text{Me}_3\text{COO})_2]$

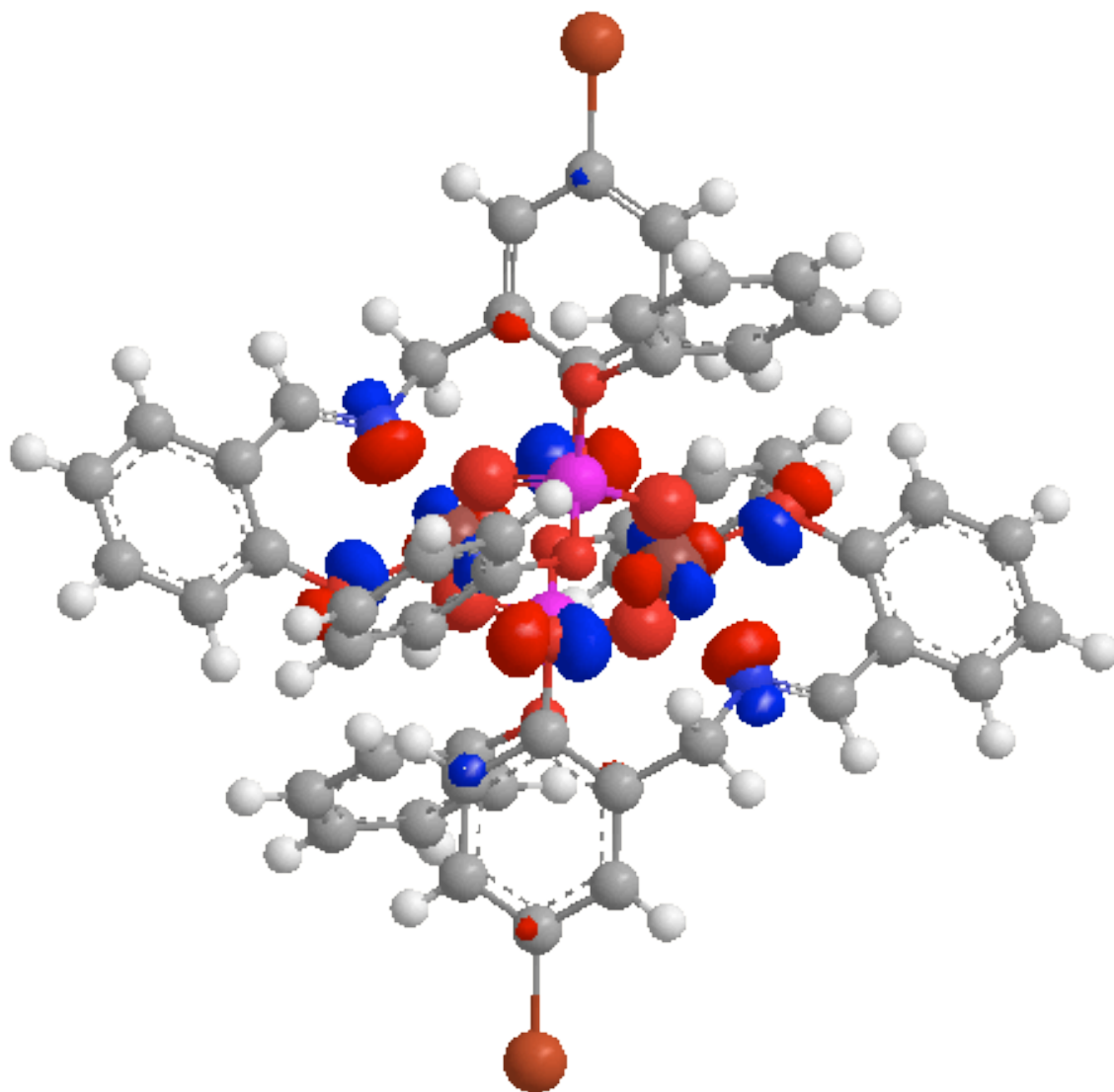


Fig.5-3-12 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Fe}_2(\text{sbba})_2((\text{PhO})_2\text{PO}_2)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

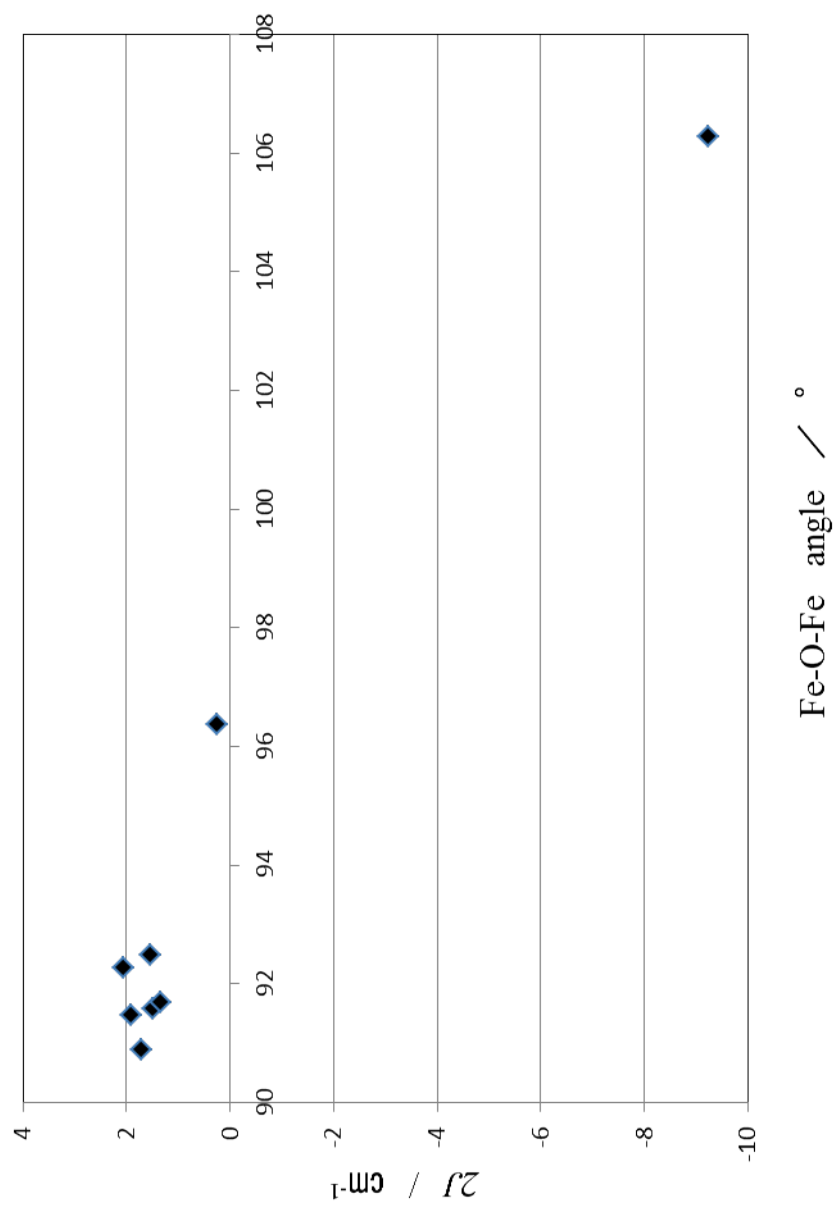


Fig.5-3-13 Plot of the exchange integral ($2J$) versus the Fe-O-Fe angle in the di- μ -phenoxido-bridged iron(III) complexes.

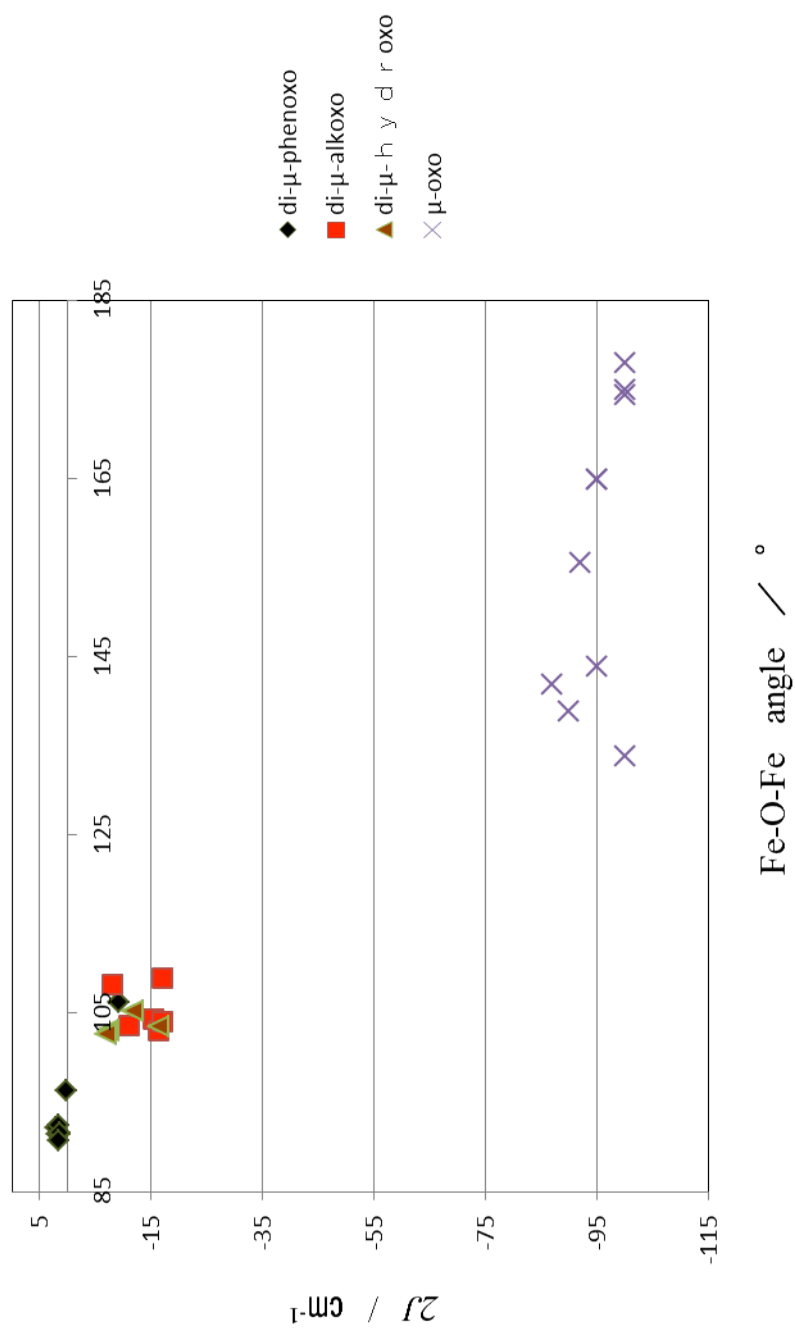


Fig.5-3-14 Plot of the exchange integral ($2J$) versus the Fe-O-Fe angle in the di-nuclear iron(III) complexes.

Table 5-4-1 Crystal data and structure refinement for
 $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Complex	$[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Chemical formula	$\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{Br}_4\text{Co}_3\text{N}_7\text{O}_{10}$
<i>F</i> . <i>W</i> .	1551.57
<i>T</i>	293 K
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
<i>a</i>	11.2746 (19) Å
<i>b</i>	13.511(2) Å
<i>c</i>	21.869(4) Å
β	94.316(3)°
<i>V</i>	3321.9(10) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.551 g/cm ³
$\mu(\text{Mo K } \alpha)$	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1554
Crystal size	0.60 x 0.38 x 0.25 mm ³
No. of reflections collected	19913
No. of independent reflections	7670 [<i>R</i> (int)=0.0550]
θ range for data collection	1.77 to 28.52°
Data/Restraints/Parameters	7670 / 0 / 388
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.722
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0431, <i>wR</i> 2 = 0.0785
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1215, <i>wR</i> 2 = 0.0897

Table 5-4-2 Crystal data and structure refinement for
 $[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Complex	$[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Chemical formula	$\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{Cl}_4\text{Co}_3\text{N}_7\text{O}_{11}$
<i>F</i> . <i>W</i> .	1313.73
<i>T</i>	293 K
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
<i>a</i>	11.282 (5) Å
<i>b</i>	13.322(7) Å
<i>c</i>	21.779(11) Å
β	94.208(12)°
<i>V</i>	3937.6(18) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.397 g/cm ³
$\mu(\text{Mo K } \alpha)$	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1410
Crystal size	0.43 x 0.40 x 0.30 mm ³
No. of reflections collected	15896
No. of independent reflections	5565 [<i>R</i> (int)=0.1613]
θ range for data collection:	1.79 to 24.71°
Data/Restraints/Parameters	5565 / 0 / 388
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.115
<i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1051, <i>wR</i> 2 = 0.2369
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1716, <i>wR</i> 2 = 0.2659

Table 5-4-3 Crystal data and structure refinement for
 $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Complex	$[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Chemical formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{63}\text{Br}_4\text{Co}_3\text{N}_7\text{O}_{11}$
<i>F.W.</i>	1230.59
<i>T</i>	293 K
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
<i>a</i>	16.778 (5) Å
<i>b</i>	13.546(4) Å
<i>c</i>	17.364(5) Å
β	93.818(7)°
<i>V</i>	3937.6(18) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i>	1.410 g/cm ³
$\mu(\text{Mo K } \alpha)$	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1690
Crystal size	0.48 x 0.36 x 0.03 mm ³
No. of reflections collected	24034
No. of independent reflections	9054 [<i>R</i> (int) = 0.1166]
θ range for data collection	1.63 to 28.52°
Data/Restraints/Parameters	9054 / 3 / 421
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.292
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1945, <i>wR</i> 2 = 0.3272
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.2842, <i>wR</i> 2 = 0.3523

Table 5-4-4 Crystal data and structure refinement for
[Co₃(scba)₂(cba)₂((CH₃)₃CCOO)₂]·C₂H₅OH

Complex	[Co ₃ (scba) ₂ (cba) ₂ ((CH ₃) ₃ CCOO) ₂]·C ₂ H ₅ OH
Chemical formula	C ₅₄ H ₅₈ Cl ₄ Co ₃ N ₄ O ₁₁
<i>F.W.</i>	1211.57
<i>T</i>	293 K
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	13.03 (5) Å
<i>b</i>	14.61(5) Å
<i>c</i>	14.57(5) Å
<i>β</i>	91.67(6)°
<i>V</i>	2771 (17) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i>	1.452 g/cm ³
<i>μ</i> (Mo K α)	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1242
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.25 mm ³
No. of reflections collected	11032
No. of independent reflections	3988 [<i>R</i> (int) = 0.2690]
<i>θ</i> range for data collection	1.97 to 23.40°
Data/Restraints/Parameters	3988 / 0 / 362
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.371
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1007, <i>wR</i> 2 = 0.2485
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1507, <i>wR</i> 2 = 0.2729

Table 5-4-5 Crystal data and structure refinement for
[Co₃(scba)₂(cba)₂(C₂H₅COO)₂]

Complex	[Co ₃ (scba) ₂ (cba) ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂]
Chemical formula	C ₅₂ H ₄₄ Cl ₄ Co ₃ N ₆ O ₁₀
<i>F</i> . <i>W</i> .	1231.52
<i>T</i>	90 K
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i>	12.559(3) Å
<i>b</i>	14.003(3) Å
<i>c</i>	14.427(3) Å.
β	90.600(4)°
<i>V</i>	2536.9(9) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.612 g/cm ³
μ (Mo K α)	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1254
Crystal size	0.41 x 0.20 x 0.10 mm ³
No. of reflections collected	14858
No. of independent reflections	5766 [<i>R</i> (int) = 0.0291]
Θ range for data collection:	2.03 to 28.40°
Data/Restraints/Parameters	5766 / 0 / 358
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0756 , <i>wR</i> 2 = 0.2455
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1116 , <i>wR</i> 2 = 0.2650

Table 5-4-6 Crystal data and structure refinement for
[Co₃(scba)₂(cba)₂(C₄H₉COO)₂]

Complex	[Co ₃ (scba) ₂ (cba) ₂ (C ₄ H ₉ COO) ₂]
Chemical formula	C ₆₀ H ₆₈ Cl ₄ Co ₃ N ₄ O ₁₄
<i>F</i> . <i>W</i> .	1387.77
<i>T</i>	293 K
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/ <i>n</i>
<i>a</i>	14.675(2) Å
<i>b</i>	13.370(2) Å
<i>c</i>	16.187 (3) Å.
β	92.012(4)°
<i>V</i>	3174.0 (9) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c	1.452 mg/cm ³
μ (Mo K α)	0.311 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1434
Crystal size	0.42 x 0.37 x 0.03 mm ³
No. of reflections collected	18996
No. of independent reflections	7201 [<i>R</i> (int) = 0.0492]
Θ range for data collection:	1.84 to 28.48°
Data/Restraints/Parameters	7201 / 0 / 386
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.266
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1273 , <i>wR</i> 2 = 0.2778
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1691 , <i>wR</i> 2 = 0.2920

Table 5-4-7 Comparison of structural and magnetic parameters of iron complexes

	Complex 1	Complex 2	Complex 3	Complex 4	Complex 5	Complex 6
Co1-O1	2.084(9) Å	2.071(9) Å	2.101(2) Å	2.098(5) Å	2.103(4) Å	2.104(7) Å
Co1-O2	2.103(10)	2.116(8)	2.103(2)	2.107(6)	2.063(4)	2.093(6)
Co1-O3	2.071(10)	2.051(7)	2.062(3)	2.078(6)	2.043(4)	2.078(6)
Co2-O1	1.914(10)	1.908(8)	1.928(2)	1.939(6)	1.920(4)	1.916(6)
Co2-O2	1.915(9)	1.901(8)	1.916(2)	1.931(5)	1.908(4)	1.925(6)
Co2-O4	1.879(10)	1.869(8)	1.867(3)	1.887(6)	1.863(4)	1.867(6)
Co2-O5	1.927(10)	1.956(8)	1.921(3)	1.932(6)	1.903(4)	1.925(6)
Co2-N1	1.888(11)	1.903(9)	1.939(3)	1.871(7)	1.891(5)	1.897(7)
Co2-N2	1.933(11)	1.906(9)	1.890(3)	1.962(7)	1.904(5)	1.954(7)
Co1-O1-Co2	99.7(4)°	98.3(4)°	98.69(11)°	98.8(2)°	99.10(18)	99.4(3)
Co1-O2-Co2	99.0(4)	96.9(4)	99.06(11)	98.8(3)	97.38(17)	98.7(3)
μ_{eff}	5.80 μ_{B}	5.61 μ_{B}	5.90 μ_{B}	5.77 μ_{B}		

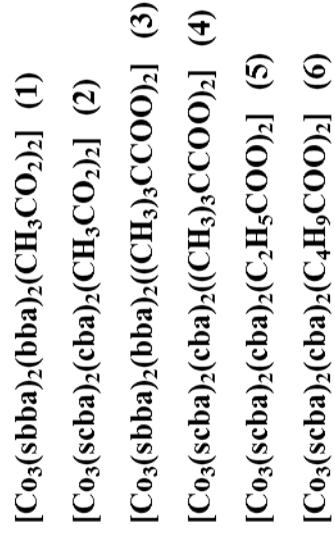


Table 5-4-8 Estimation of energy for cobalt complexes

	quartet state / hartree	doublet state / hartree	energy difference of state* / hartree
$[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	-17176.00068	-17175.98388	-0.0168
$[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	-8732.124547	-8732.109212	-0.01534
$[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	-17411.62156	-17411.60719	-0.01436

Table 5-4-9 Simulation results of spin distribution of Co complexes

	Co1	Co2	O1a	O2	O3	O4	O5	N1	N2a
$[\text{Co}_3(\text{sba})_2(\text{ba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.03	2.524	0.045	0.037	0.071	0.002	-0.002	-0.001	-0.004
$[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.052	2.539	0.045	0.031	0.065	0.001	-0.003	0	-0.005
$[\text{Co}_3(\text{sba})_2(\text{ba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.034	2.587	0.038	0.033	0.001	-0.003	0.065	0	-0.004

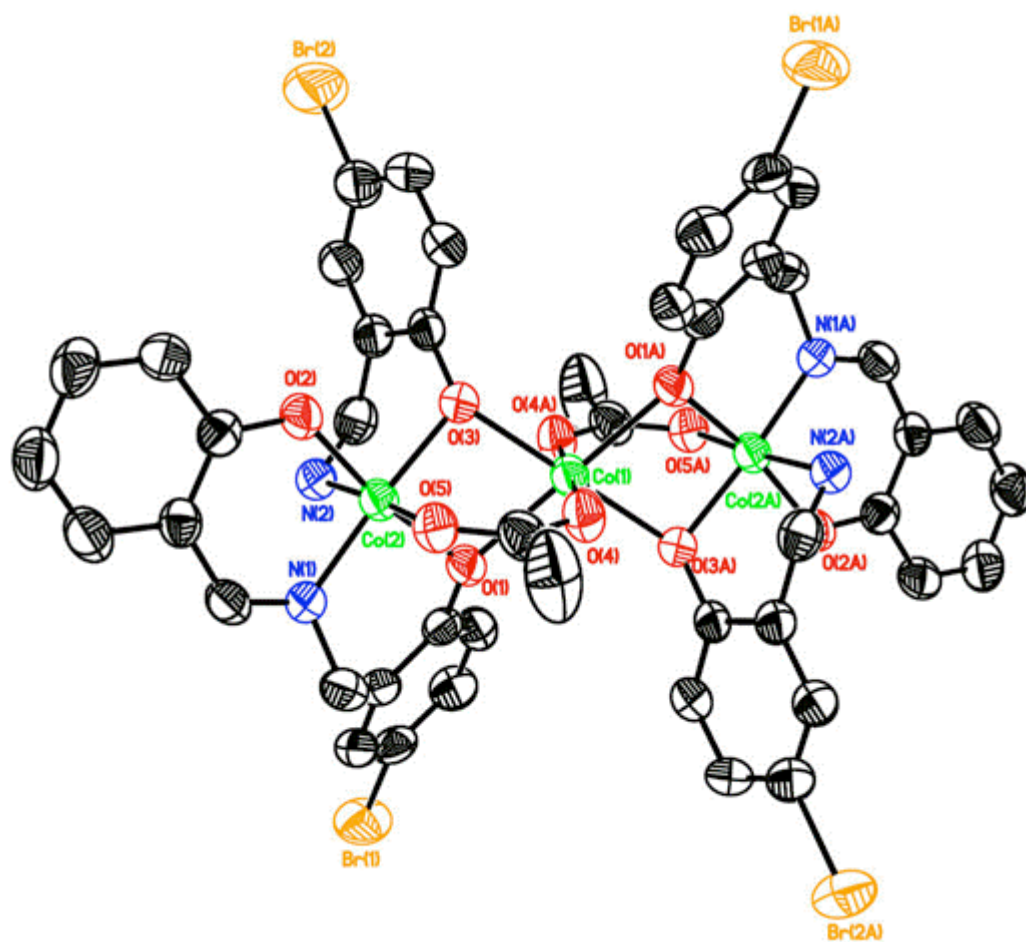


Fig.5-4-1 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

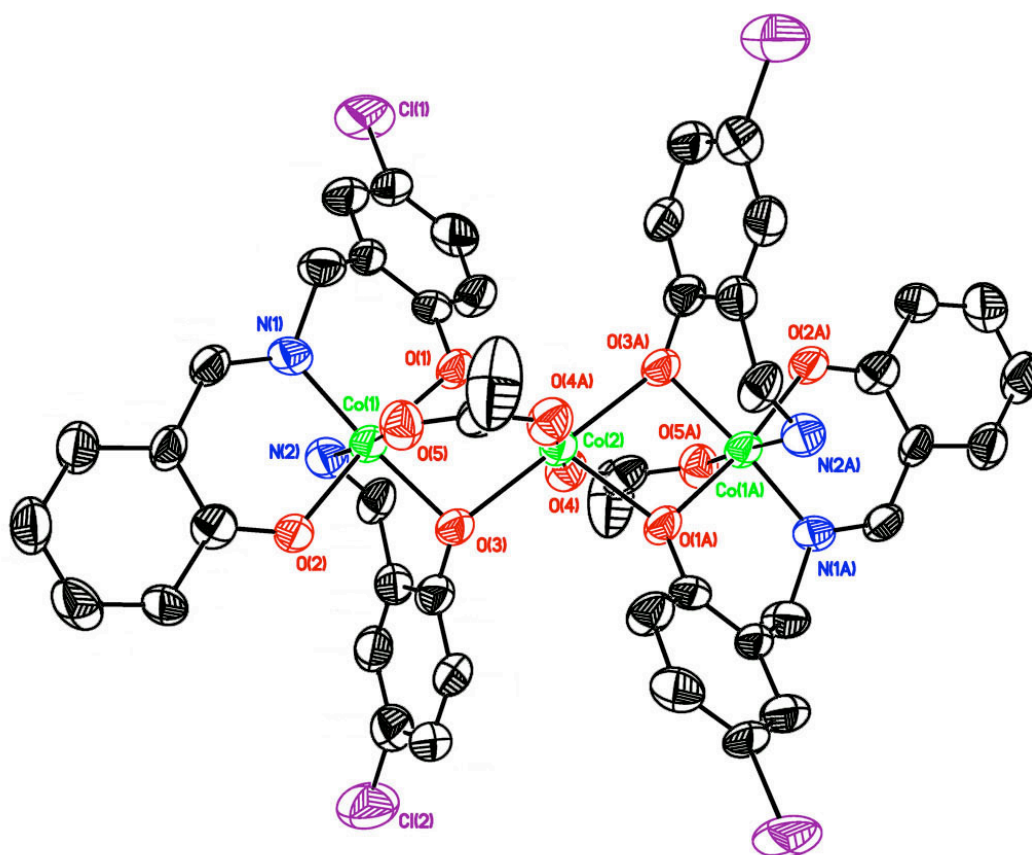


Fig.5-4-2 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

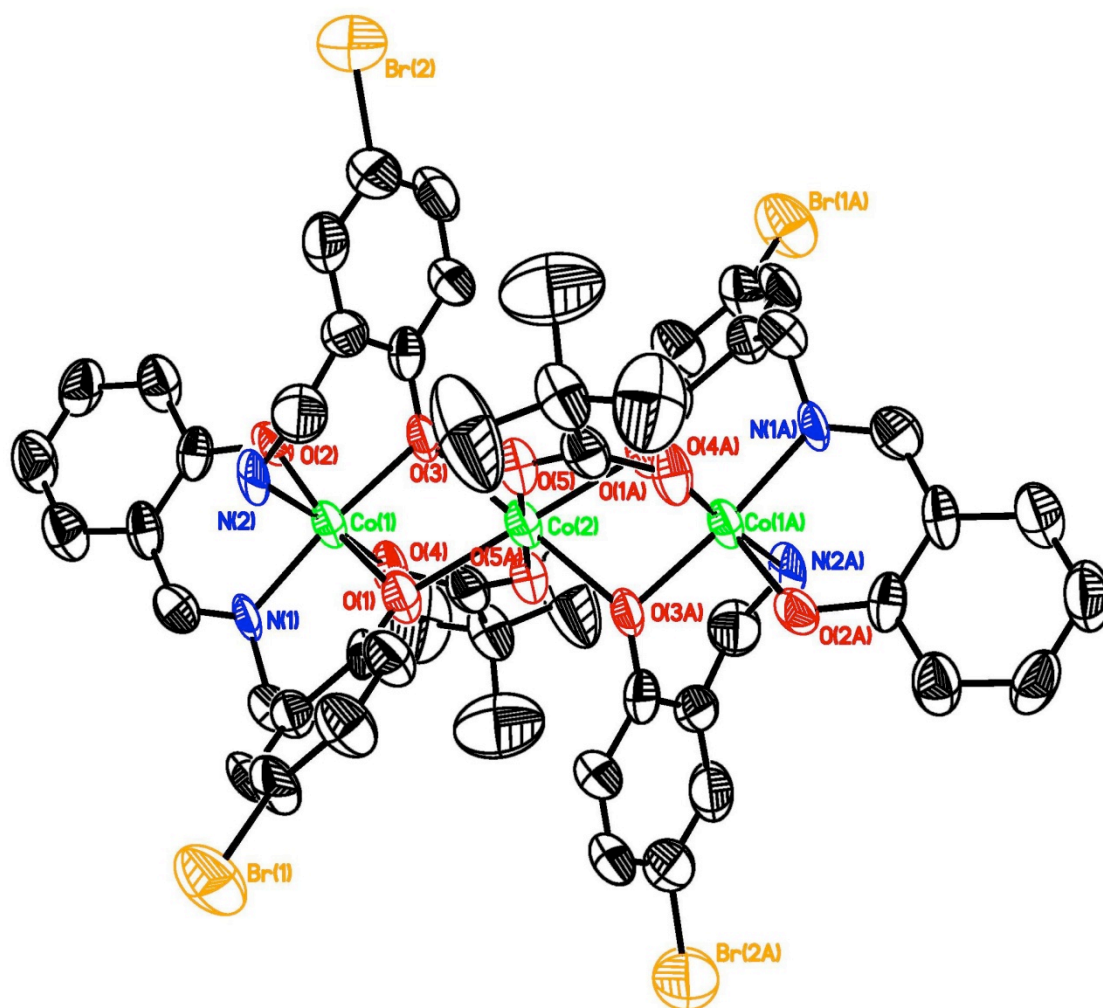


Fig.5-4-3 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

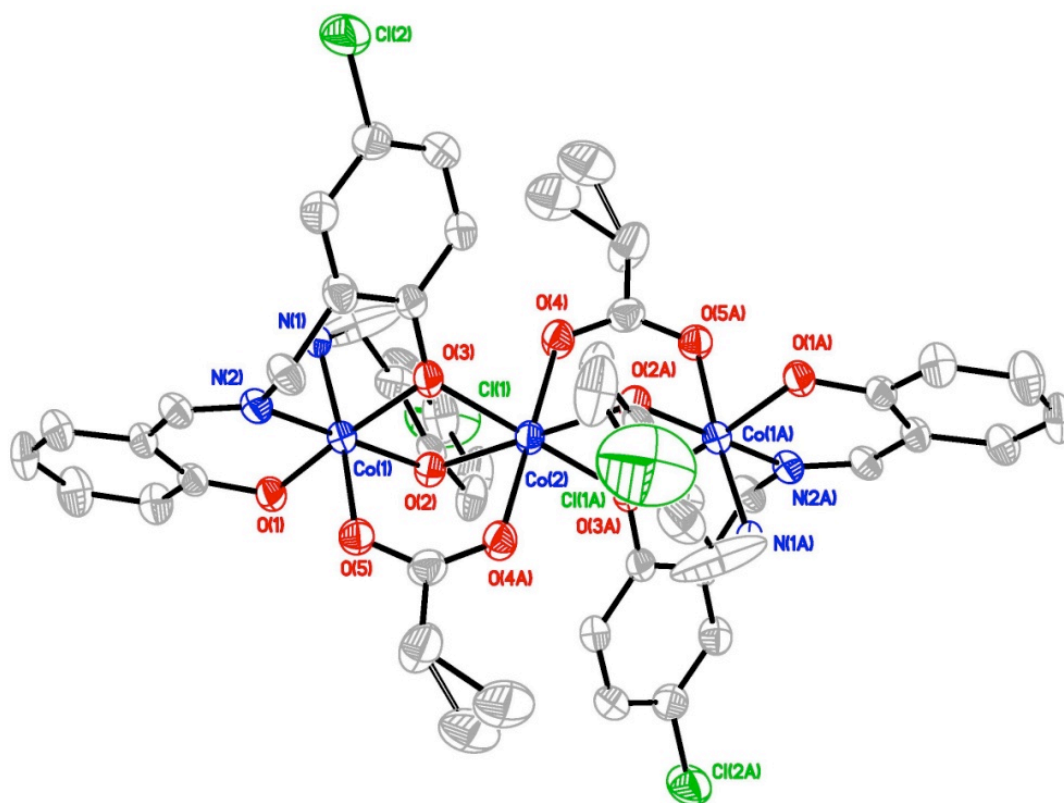


Fig.5-4-5 ORTEP drawing of the structure of $[\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2]$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

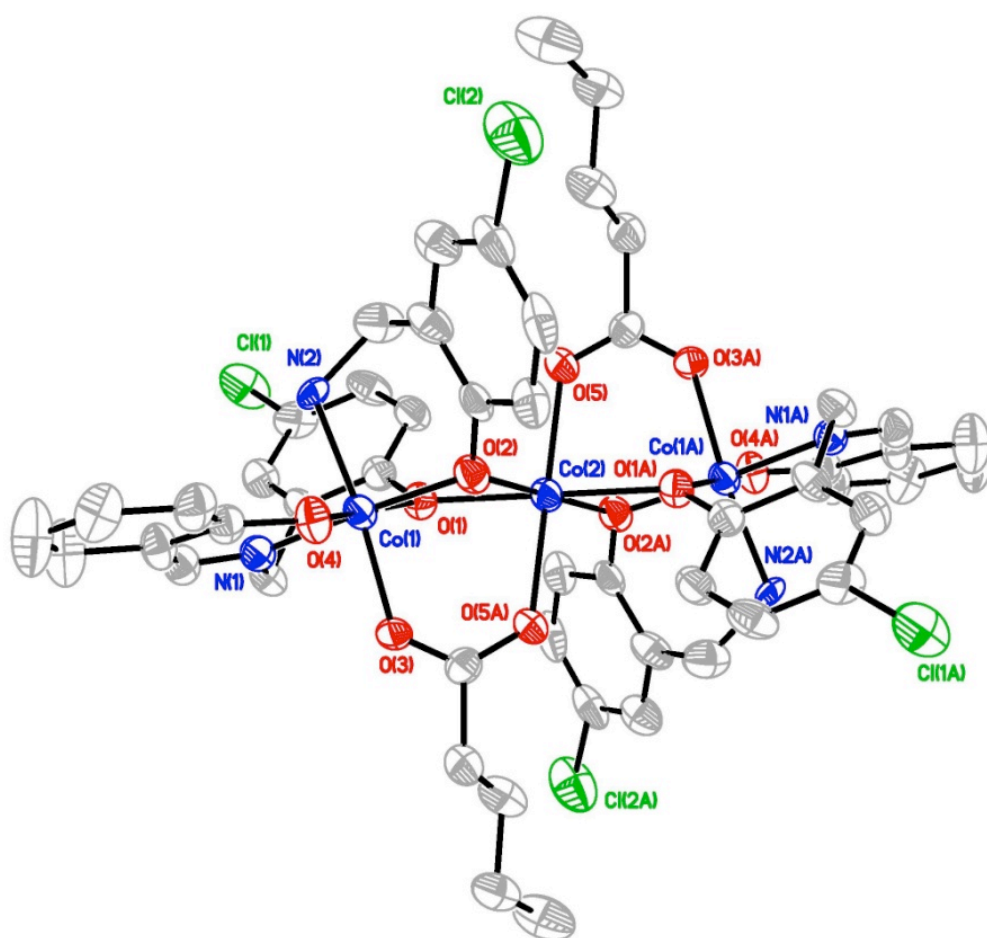


Fig.5-4-6 ORTEP drawing of the structure of $\text{Co}_3(\text{scba})_2(\text{cba})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ showing the 25% probability thermal ellipsoids and atom labeling scheme. Hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity.

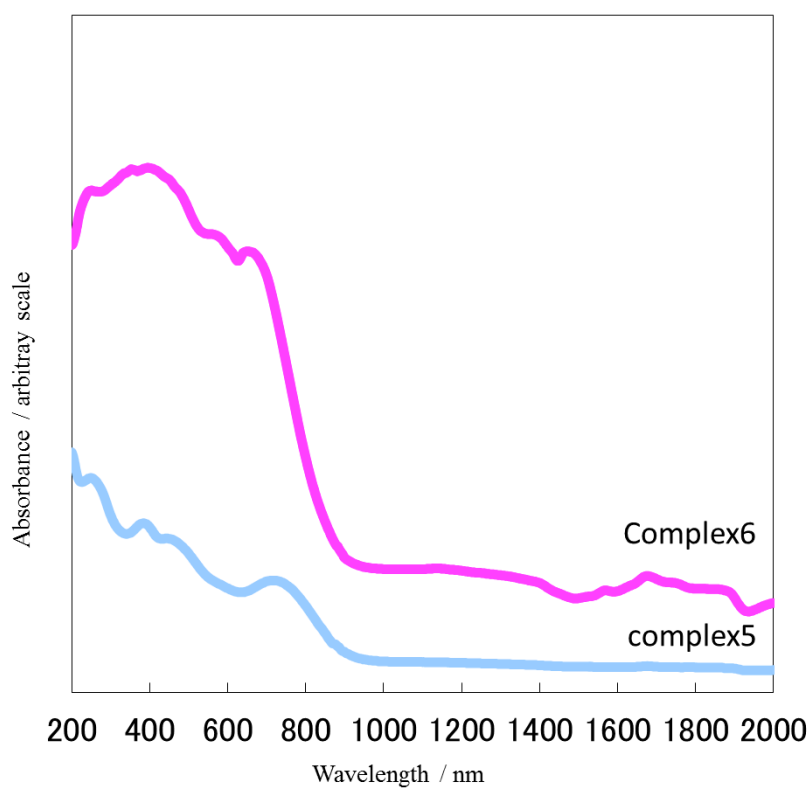
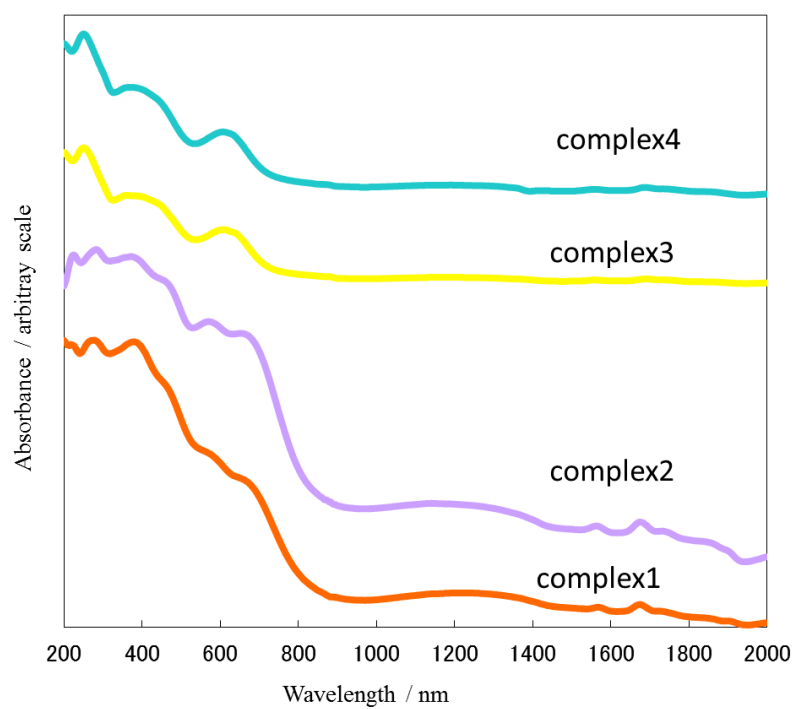


Fig.5-4-7 Diffuse Reflectance Spectrum of Co complexes. The upper figure shows the complexes 1-4, and a lower figure shows the complex 5 and the complex 6

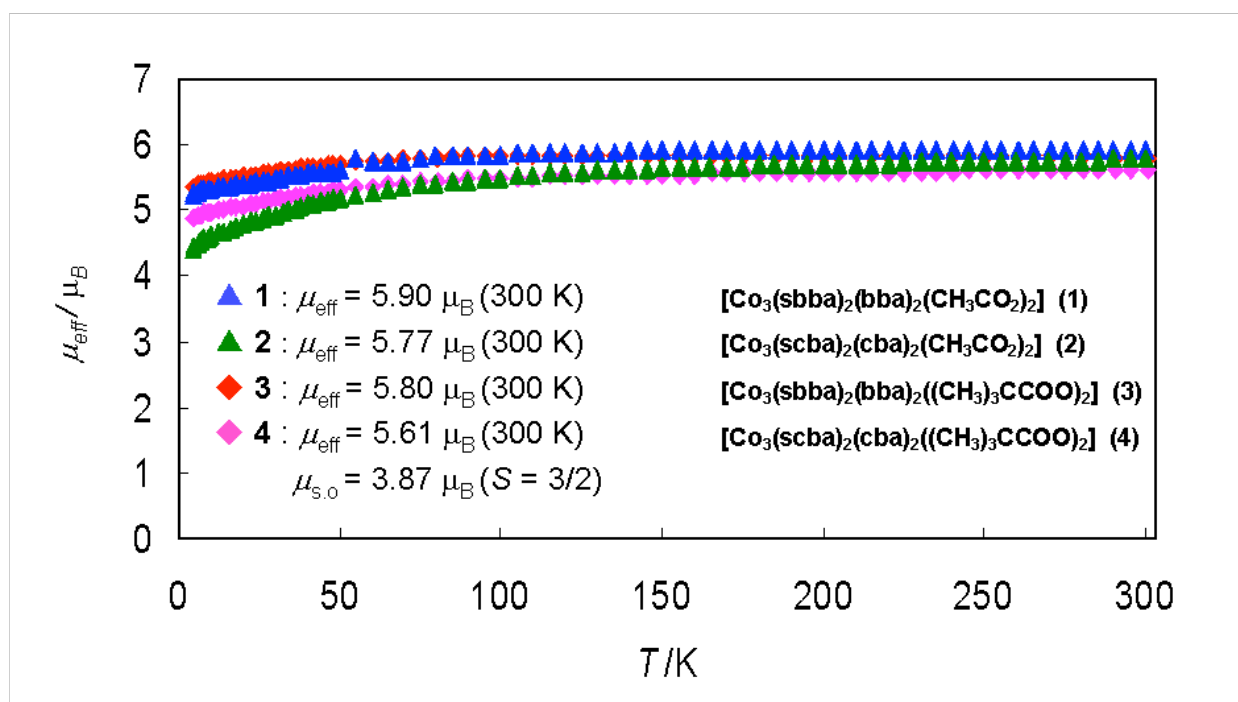


Fig.5-4-8 Temperature dependence of effective magnetic moments of cobalt complexes.

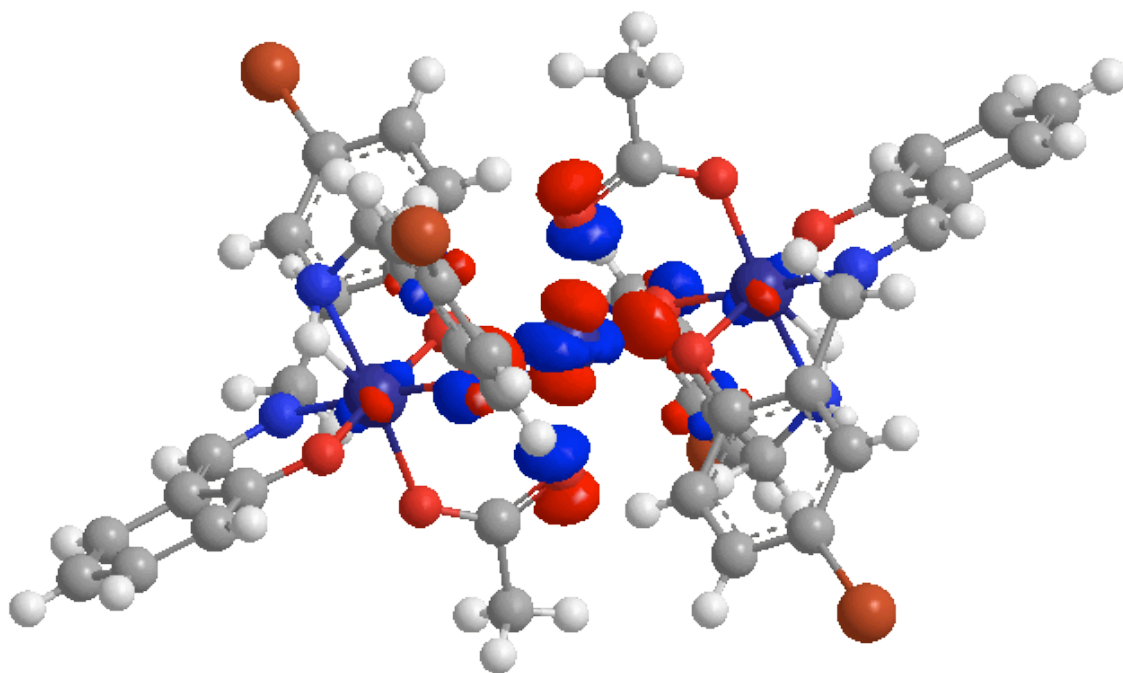


Fig.5-4-9 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

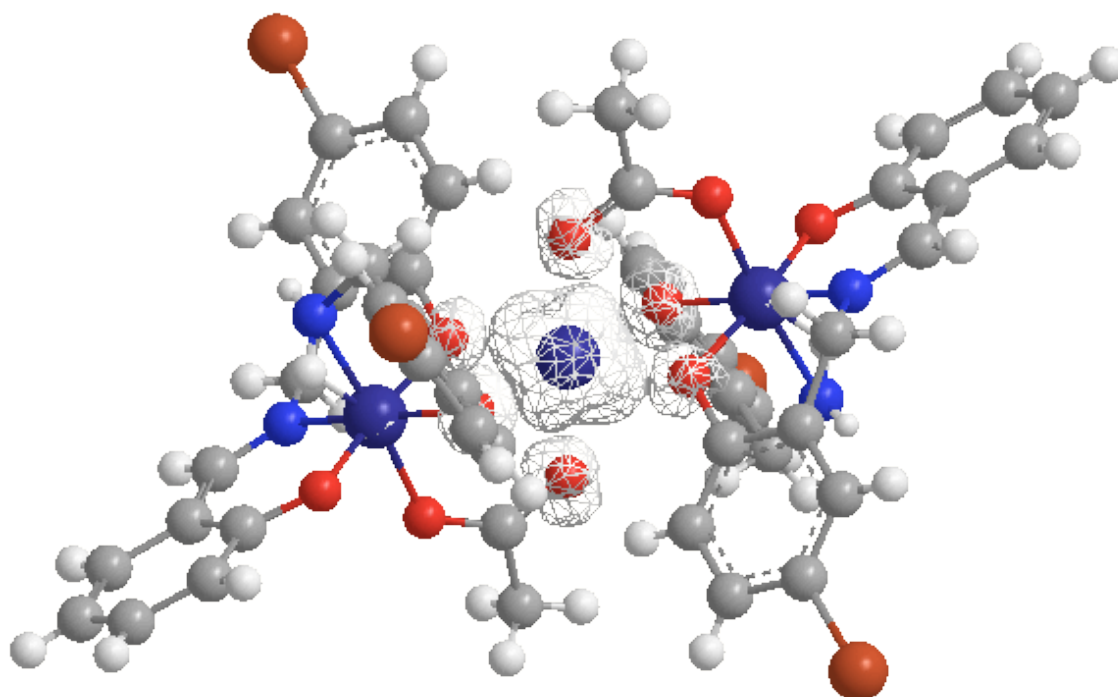


Fig.5-4-10 Spin distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

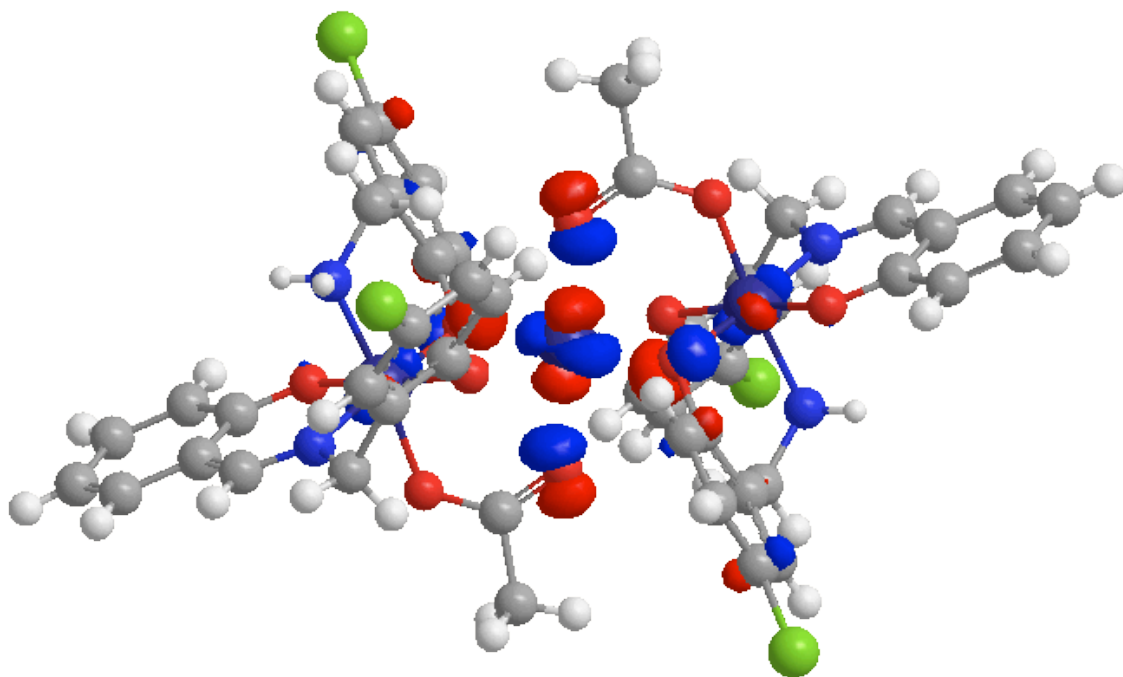


Fig.5-4-11 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

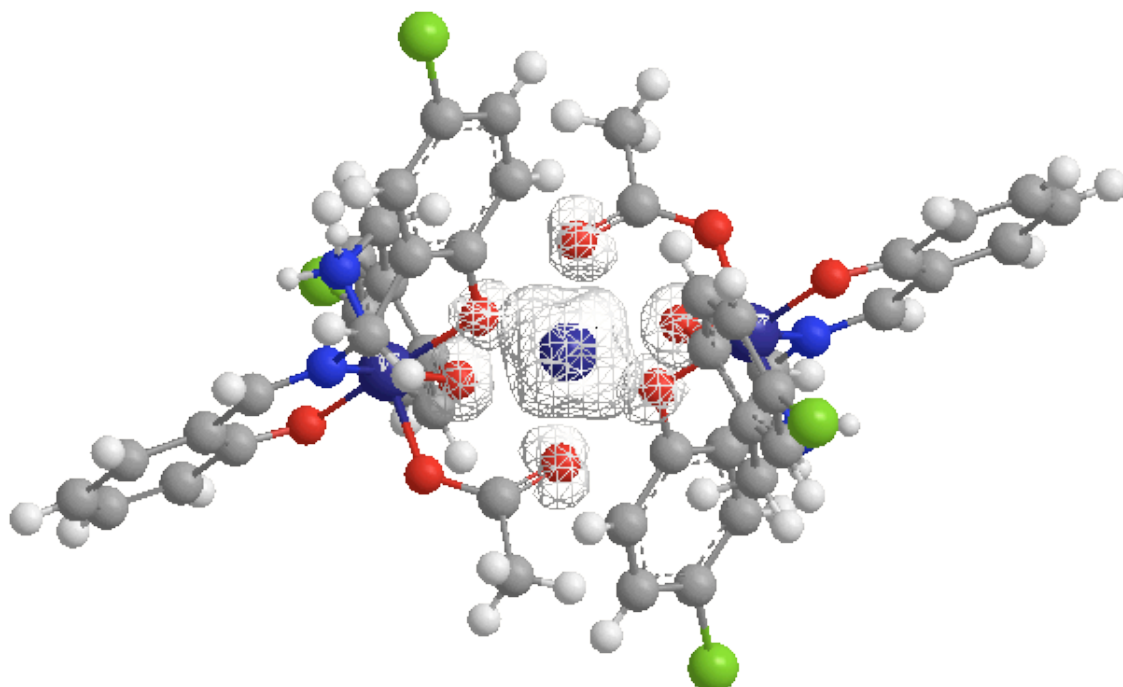


Fig.5-4-12 Spin distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

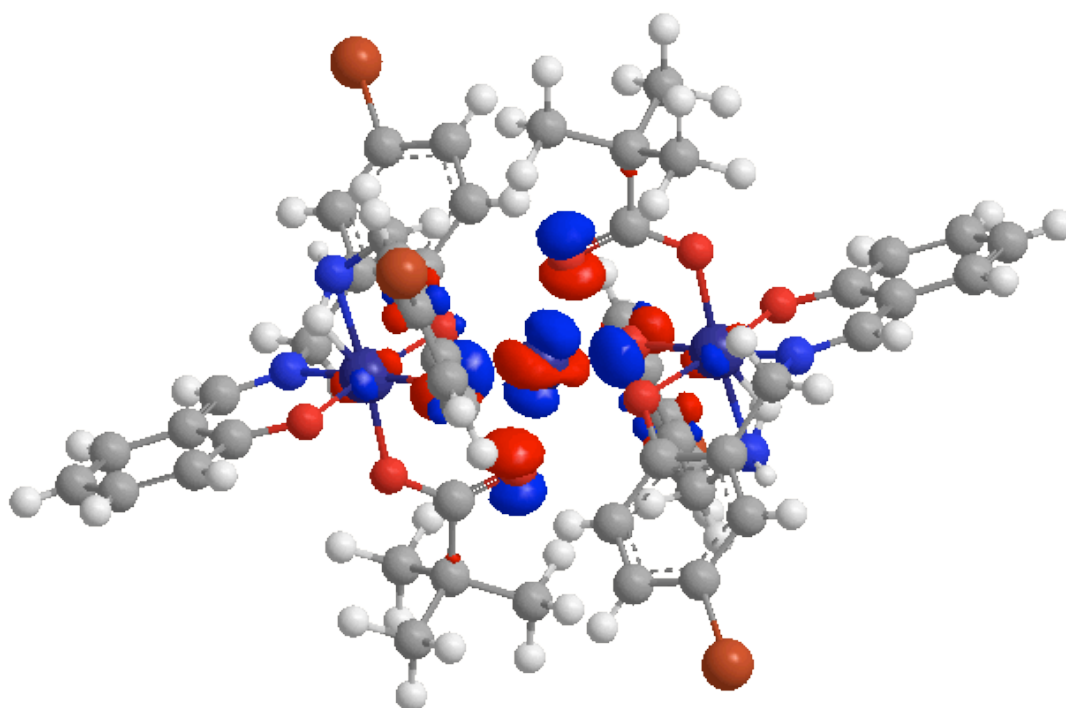


Fig.5-4-13 Highest molecular orbital distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

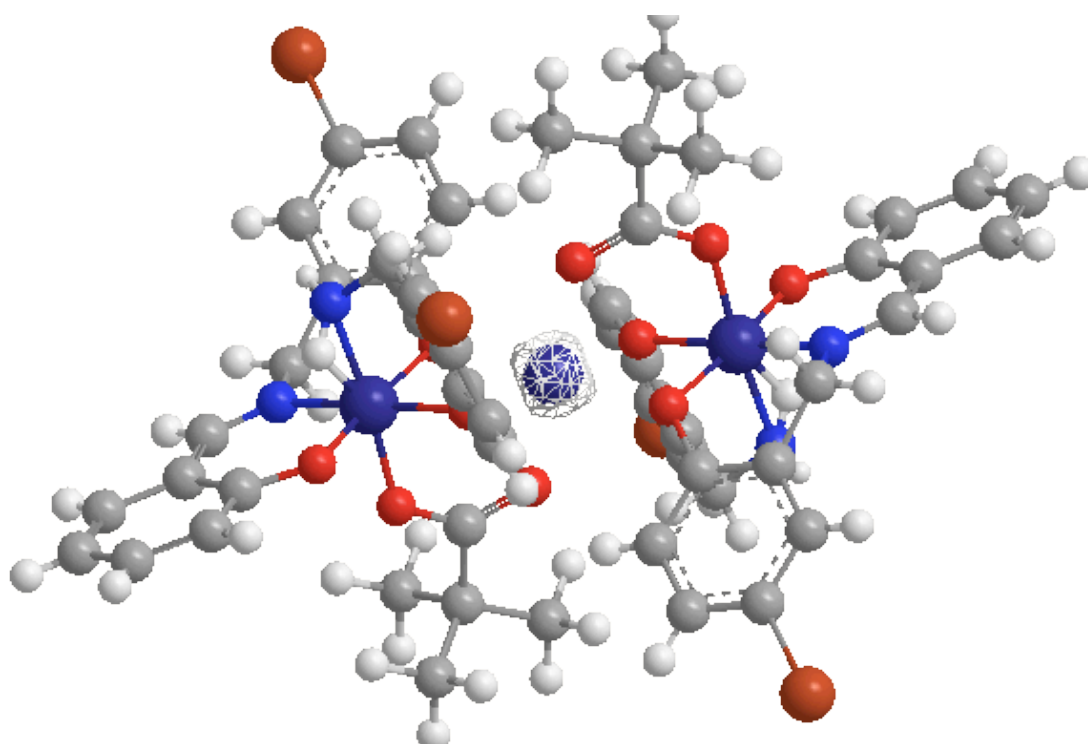


Fig.5-4-14 Spin distribution of $[\text{Co}_3(\text{sbba})_2(\text{bba})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Solvent molecules are omitted for clarity.

Table5-4-10 Estimation of energy for mono-Co complex.

	quartet state / hartree	singlet state / hartree	energy difference of states / hartree
mono-Co complex	-3789.964494	-3790.041797	-0.07730317
with cation	-4474.607746	-4474.68435	-0.07660377

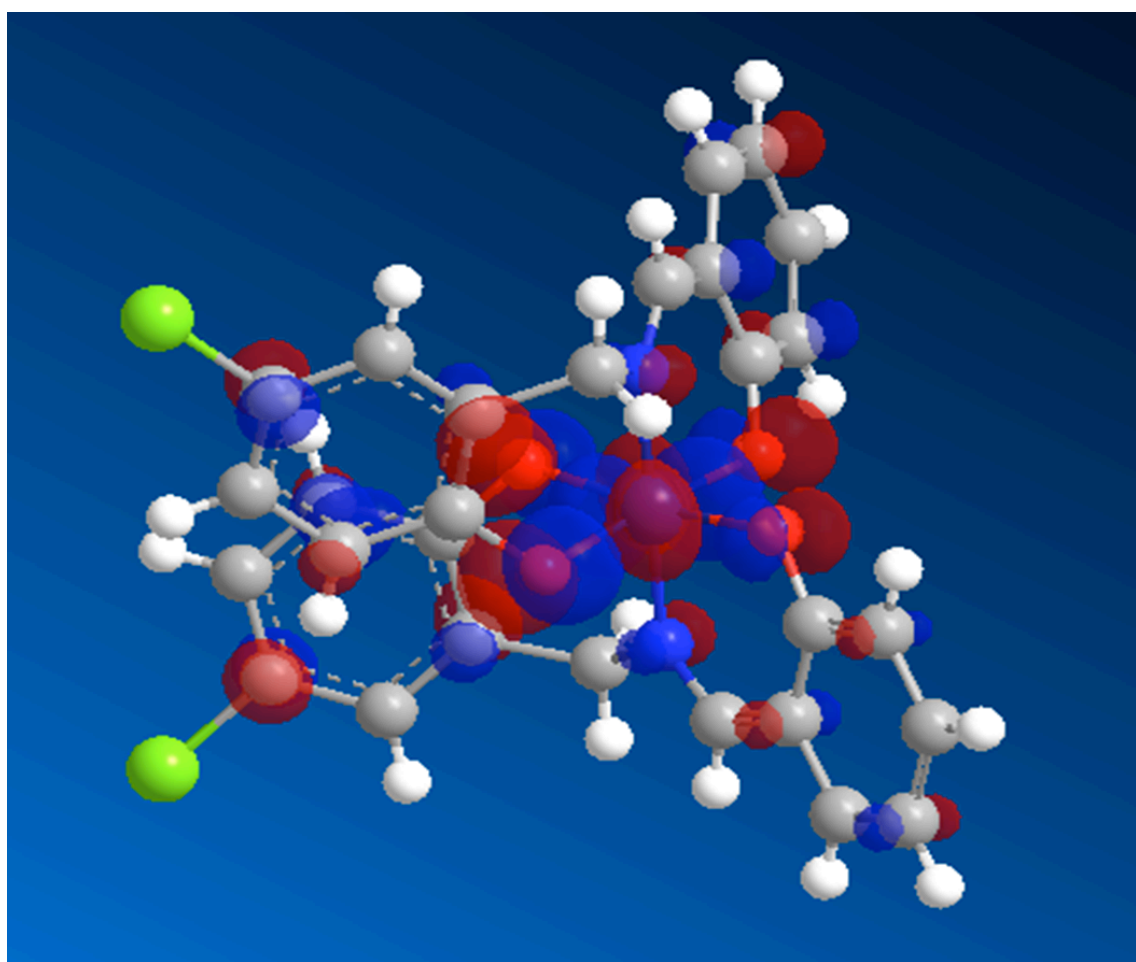


Fig.5-4-15 Highest molecular orbital distribution of mono-Co complex. Cation molecules are omitted for clarity.

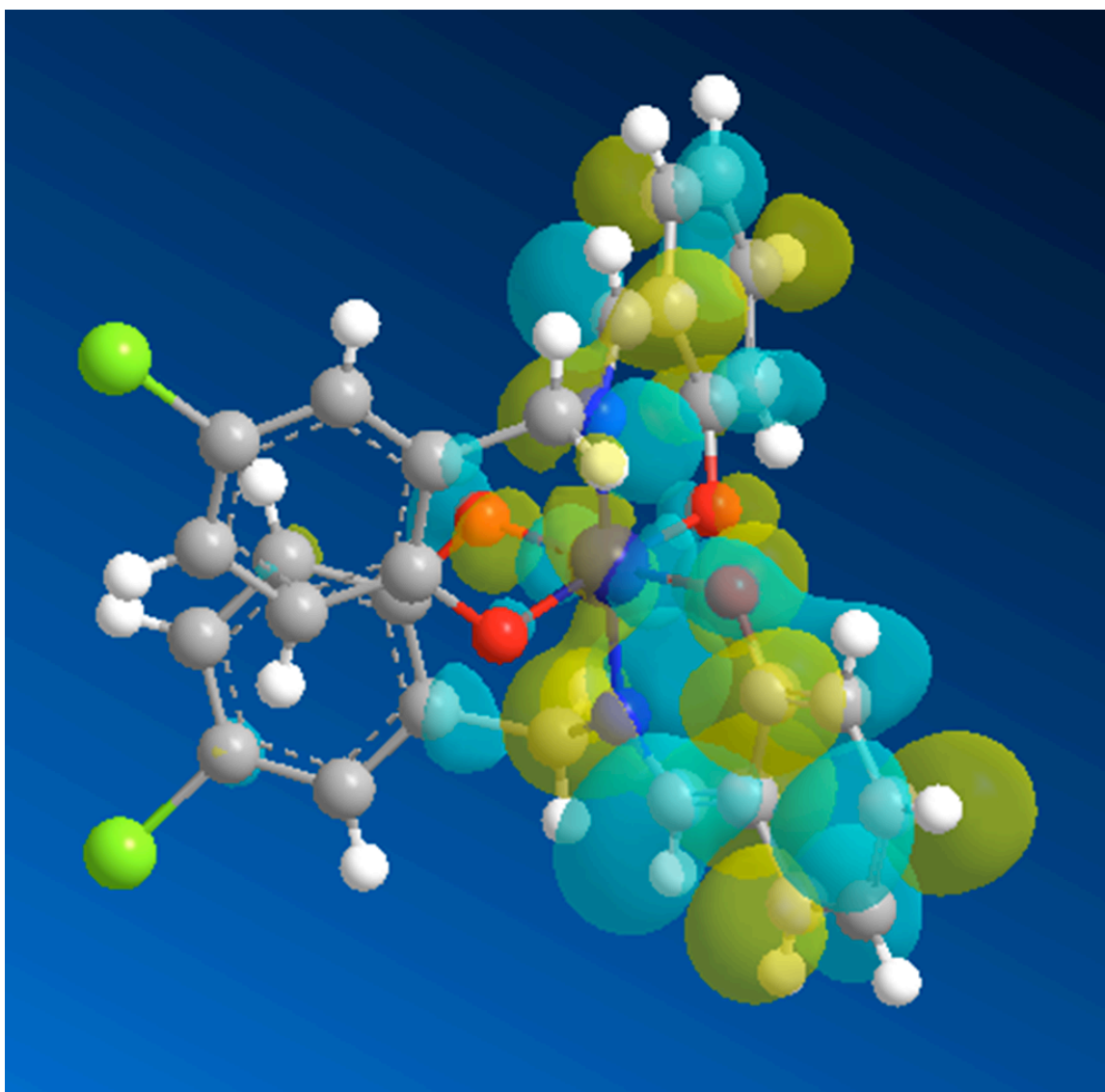


Fig.5-4-16 Lowest molecular orbital distribution of mono-Co complex. Cation molecules are omitted for clarity.